N° d'ordre

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR LE

GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ROLAND KLEIM
Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Strasbourg

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DES DURÉES DE VIE DE LA LUMINESCENCE EXCITONIQUE DE CRISTAUX DE PbI_2 ET DE CuCl AUX BASSES TEMPÉRATURES.

DEUXIÈME THÈSE

LA PHOTOLYSE PAR ÉCLAIR.

Soutenues le avril 1968 devant la Commission d'Examen :

MM	S. NIKITINE	Président
	A. COCHE	Examinateur
	M. SIESKIND	"
	J. MATTLER	"

N° d'ordre

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR LE

GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ROLAND KLEIM
Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Strasbourg

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DES DURÉES DE VIE DE LA LUMINESCENCE EXCITONIQUE DE CRISTAUX DE PbI_2 ET DE CuCl AUX BASSES TEMPÉRATURES.

DEUXIÈME THÈSE

LA PHOTOLYSE PAR ÉCLAIR.

Soutenues le avril 1968 devant la Commission d'Examen :

MM	S. NIKITINE	Président
	A. COCHE	Examinateur
	M. SIESKIND	"
	J. MATTLER	"

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552712_0008

UNIVERSITE DE STRASBOURG
FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H.VIVIEN.
Doyens Honoraires : A.KIRRMANN, P.LACROUTE, H.J.MARESQUELLE, G.MILLOT.
Professeur Honoraires : P.DE BEAUCHAMP, L.BOISSELET, H.CARTAN, G.CERF, C.CHABAUTY, A.CHRETIEN, J.DENY, Ch.EHRESMANN, M.FRECHET, Mle S.GILLET , A.HEE, R.HOCART, A.KIRRMANN, G.LEMEE, P.L'HERITIER, A.LICHNEROWICZ, L.NEEL, Ch.SADRON, E.TERROINE, R.THIRY, H.VILLAT, H.WEISS, Et.WOLFF, J.YVON.
Maître de Conférences Honoraire : R.WEIL

Professeurs :

H.J.MARESQUELLE.....	T.	Biologie végétale
A.ROUSSEL.....	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H.FORESTIER.....	T.	Chimie générale
J.ROTHE.....	T.	Physique du Globe
P.LACROUTE.....	T.	Astronomie
J.H.VIVIEN.....	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A.MAILLARD.....	T.	Physicochimie du pétrole
S.GORODETZKY.....	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L.SACKMANN.....	T.	Mécanique des Fluides
J.BYE.....	T.	Chimie Physique
R.LOMBARD.....	T.	Chimie organique
Mle M.PEREY.....	T.	Chimie nucléaire
S.GOLDSZTAUB.....	T.	Minéralogie et Pétrographie
P.JOLY.....	T.	Biologie générale
H.BENOIT.....	T.	Physicochimie macromoléculaire
P.CUER.....	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G.MILLOT.....	T.	Géologie et Paléontologie
R.LECOLAZET.....	T.T.P.	Physique du Globe
H.SAUCIER.....	T.T.P.	Minéralogie
R.ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A.GAGNIEU.....	T.T.P.	Botanique
S.NIKITINE.....	T.	Physique générale
F.STUTINSKY.....	T.	Physiologie générale
B.WURTZ.....	T.T.P.	Chimie biologique
J.BRENET.....	T.	Electrochimie
G.OURISSON.....	T.T.P.	Chimie
A.COCHE.....	T.T.P.	Physique nucléaire
R.CERF.....	T.	Physique générale
J.FRENKEL.....	T.T.P.	Mathématiques
P.TAGLANG.....	T.	Physique
J.P.LONCHAMP.....	T.T.P.	Physique
A.DELUZARCHE.....	T.T.P.	Chimie
J.B.DONNET.....	T.T.P.	Chimie Physique

R.ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A.ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L.HIRTH	T.	Microbiologie
A.SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J.COGNE	T.T.P.	Géologie
A.FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A.GALLMANN	T.T.P.	Physique
P.MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P.EBEL	T.	Chimie biologique
J.PARROD	T.T.P.	Chimie
R.WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D.MAGNAC	T.T.P.	Physique
M.DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P.ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D.BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
M.ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E.DANIEL	T.	Physique expérimentale
P.CHEVALLIER	T.	Physique
J.GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P.CARTIER	T.	Mathématiques
G.REEB	T.	Topologie
F.NORGUET	T.	Analyse supérieure
R.CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J.WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M.BRINI	P.S.C.	Chimie
G.PERNY	P.S.C.	Physique
R.BARO	P.S.C.	Physique
H.DURANTON	P.S.C.	Botanique
R.WEISS	T.T.P.	Chimie
P.FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J.LERAY	P.S.C.	Physique
J.P.SCHWING	P.S.C.	Chimie
M.SIESKIND	P.S.C.	Physique
G.MONSONEGO	T.	Physique théorique
P.GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C.WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères industriels
P.A.MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G.WEILL	P.S.C.	Physique
J.M.BLOCH	T.	Chimie
A.CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E.FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J.LUCAS	P.S.C.	Géologie
G.GLAESER	T.	Mathématiques
J.J.THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale

Professeurs Associés :

S.R. DE GROOT.....	Physique
R. MARCHESSAULT.....	Physicochimie macromoléculaire
G.LUMER.....	Mathématiques
R.MORIARTY.....	Chimie organique
J.AUSLANDER.....	Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences :

H.DANAN.....	Physique
Mme Ch. WINTER.....	Physique
J.P. EBERHART.....	Minéralogie
Mme D.CAGNIANT.....	Chimie
X.FERNIQUE.....	Mathématiques
J.STREITH.....	Chimie
J.H.WEIL.....	Chimie Biologique
F.GAUTIER.....	Physique propédeutique
G.SUTTER.....	Physique électronique
D.FOATA.....	Mathématiques
J.L.VERDIER.....	Mathématiques
J.M.LEHN.....	Chimie
Cl.ROBERT.....	Physique
M.LACROUTE.....	Biologie végétale
M.GOUNOT.....	Botanique
J.PRADINES.....	Mathématiques
A.GIRARDIE.....	Biologie animale
F.BECKER.....	Physique mathématique
J.DEHAND.....	Chimie minérale
Cl.GODBILLON.....	Mathématiques
M.KAROUBI.....	Mathématiques
A.MIGNOT.....	Mathématiques appliquées

Maître de Conférences Associé

V.AVANISSIAN.....	Mathématiques

Secrétaire : G.SAINT-PE

A Monsieur Serge NIKITINE,
Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg,
Directeur du Laboratoire de Spectroscopie
et d'Optique du Corps Solide.

Hommage respectueux et reconnaissant.

A MES PARENTS

A MA FEMME

Je prie Monsieur le Professeur Nikitine, qui a dirigé mes recherches avec bienveillance, de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur Coche, Directeur du Département de Physique des Rayonnements et d'Electronique Nucléaire, de m'avoir autorisé à utiliser les techniques d'électronique rapide mises au point dans son laboratoire pour l'étude des scintillateurs. Je tiens par ailleurs à lui exprimer mes remerciements pour avoir bien voulu me guider dans la rédaction de la deuxième thèse.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur le Professeur Haken, de la Technische Hochschule de Stuttgart et à Messieurs les Professeurs Daniel et Sieskind pour les conseils qu'ils ont bien voulu me donner.

Je remercie également tous les chercheurs du Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide, en particulier Messieurs Grun et El Komoss, Maîtres de recherches au C.N.R.S. et à Messieurs Biellmann, Certier, Coret, Goltzéné, Meyer, Mysyrowicz, Noguet, Ringeissen, Schwab et Zielinger, pour leur aide compétente et leurs discussions amicales et stimulantes.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur le Docteur Raga, de l'Université de Cagliari, dont le séjour au laboratoire a été l'occasion d'une très fructueuse collaboration.

Je tiens à remercier les chercheurs et techniciens du Département de Physique des Rayonnements et d'Electronique Nucléaire et, en particulier, Messieurs Pfeffer, Lami, Miehé et Geist pour leur aide précieuse dans la réalisation et la mise au point des circuits électroniques.

Les cristaux ont été préparés par Monsieur Heimburger et Madame Guigue; je les en remercie vivement.

Ce travail n'aurait pas été possible sans la collaboration des services techniques du laboratoire. Monsieur Fleischmann a assuré un grand nombre de liquéfactions. Monsieur Jambois a effectué de nombreuses études et est à l'origine de tous les dessins. Monsieur Brucker a réalisé, avec habileté et compétence, le cryostat métallique. Je dois à Messieurs Brucker, Martz et Rieber la réalisation de nombreux dispositifs expérimentaux. Mes remerciements vont également à Messieurs Armbruster, Bilger, Breton et Muller.

INTRODUCTION

Les études des propriétés optiques des composés semi-conducteurs ont pris une grande extension ces dernières années, en particulier les travaux sur les propriétés de l'exciton.

Des spectres d'absorption excitoniques s'observent dans Cu_2O[1 à 5], dans les halogénures de cuivre[6 à 9] et dans de nombreux autres composés : par exemple HgI_2[10 à 12], PbI_2[13][14] et CdS[15][16].

Ces spectres s'interprètent qualitativement et quelquefois quantitativement par les théories d'Elliott[17] et de Haken[18]. L'accord avec la théorie est souvent remarquable, en particulier pour Cu_2O et CuCl.

En absorption, les probabilités de transition, calculées théoriquement, peuvent directement être comparées avec les valeurs des intensités d'oscillateur déterminées expérimentalement. Les difficultés expérimentales sont considérables à cause de la valeur, en général très grande, du coefficient d'absorption dans les raies et du voisinage du fond d'absorption continu. Il est nécessaire d'effectuer les mesures sur des couches très minces, si possible monocristallines et exemptes de défauts.

En émission, une comparaison directe avec la théorie est beaucoup moins immédiate, même dans le cas où l'annihilation de l'exciton s'accompagne de l'émission d'une raie en résonance avec la raie d'absorption correspondante. Les problèmes théoriques posés par l'annihilation des excitons sont

loin d'être résolus de manière satisfaisante.

Il est très difficile de mesurer expérimentalement une quantité qui serait l'homologue en émission de l'intensité d'oscillateur définie en absorption. Cette situation est due principalement à la nécessité d'exciter le cristal avec une radiation d'énergie supérieure à celle de l'exciton. Des mesures de rendement quantique pourraient fournir des indications utiles, mais ces mesures sont délicates et souvent peu précises. Il faut connaître le volume du cristal réellement soumis à l'excitation et évaluer le flux lumineux qui ressort du cristal. Ces deux quantités ne peuvent souvent être estimées que de manière assez grossière.

La mesure du temps de déclin de la luminescence, qui permet d'accéder directement à la probabilité de transition, ne présente pas ces inconvénients et la mesure peut être effectuée avec une bonne précision. Remarquons que dans les cristaux, contrairement à ce qui se passe dans le cas des gaz, la probabilité de transition ainsi mesurée est rarement égale à la probabilité d'émission spontanée. De nombreux autres mécanismes d'annihilation de l'exciton, radiatifs ou non, sont possibles et peuvent concurrencer l'émission spontanée. Dans ces conditions, la mesure de la durée de vie d'une raie d'émission permet d'accéder à la probabilité de transition totale, qui est la somme des probabilités de transition radiatives et non radiatives. Les interactions des excitons avec les vibrations du réseau et avec les impuretés et défauts du cristal sont les principales causes de destruction non radiative. Dans ce cas, la mesure du temps de déclin de la luminescence peut fournir des informations sur la nature des mécanismes de recombinaison.

Ce travail a pour but la mesure de la durée de vie des raies d'émission excitoniques. Dans une première partie, nous avons présenté les problèmes théoriques soulevés par l'annihilation des excitons libres et des excitons piégés dans les cristaux.

Les techniques expérimentales utilisées pour les mesures de durées de vie aux basses températures sont décrites dans la deuxième partie.

Dans la troisième partie, les résultats expérimentaux obtenus avec PbI_2 et CuCl sont exposés et discutés. Les tentatives d'interprétation des résultats de mesure de durée de vie ont nécessité un certain nombre d'autres études expérimentales complémentaires, en particulier pour PbI_2, dont le spectre d'émission a été peu étudié. La variation de la position spectrale et la variation de l'intensité des raies de luminescence en fonction de la température nous ont permis de formuler des hypothèses plausibles sur l'origine des diverses raies du spectre.

La cinétique de la luminescence excitonique a été très peu étudiée. Bleil et Broser[19] ont mesuré la durée de vie de la luminescence de l'exciton dans CdS, mais leur appareillage ne leur a pas permis de descendre en-dessous de 10^{-7} seconde. Nos mesures se situent dans le domaine de la nanoseconde[20]. Plus récemment, des durées de vie de même ordre de grandeur ont été publiées [21][22].

Première Partie

THEORIE

I) RAPPEL DE LA THEORIE DE L'EXCITON

Deux points de vue extrêmes peuvent être adoptés pour décrire la fonction d'onde d'un électron dans un cristal : celui de Heitler London, basé sur des fonctions d'onde atomiques localisées et celui de Bloch où les fonctions d'onde sont étendues à tout le cristal. A ces deux méthodes correspondent deux façon d'envisager le problème de l'exciton : le traitement de Frenkel[23][24] qui conduit aux excitons fortement liés et celui de Wannier-Mott[25][26] qui introduit les excitons faiblement liés ou excitons de Wannier. Selon les cas, l'une ou l'autre des descriptions peut être appropriée et nous rappellerons ici très brièvement la théorie de l'exciton de Wannier qui s'applique dans la plupart des cas.

1) L'exciton de Wannier dans l'approximation de la masse effective

Depuis les travaux théoriques de Elliott[17], Haken[18] et Nikitine[1], la théorie de l'exciton dans un cristal semiconducteur est bien connue. La fonction d'onde Ψ_o du cristal dans l'état fondamental est exprimée par un déterminant de Slater[27] construit à partir des fonctions de Bloch $\psi_{v\vec{k}} = u_{v\vec{k}}\, e^{i\vec{k}.\vec{r}}$ de la bande de valence du cristal. Dans le cristal excité, un électron de la bande de valence de

vecteur d'onde $\vec{k}_t$ est amené dans la bande de conductibilité avec le vecteur d'onde $\vec{k}_e$; la fonction d'onde d'un état excité $\Psi(\vec{k}_e,\vec{k}_t)$ sera obtenue en remplaçant, dans le déterminant de Slater, la fonction de Bloch $\psi_{v\vec{k}_t}$ de la bande de valence par la fonction de Bloch $\psi_{c\vec{k}_e}$ de la bande de conductibilité. L'interaction électron trou est prise en considération en choisissant pour la fonction d'onde excitonique Ψ_e une combinaison linéaire des $\Psi(\vec{k}_e,\vec{k}_t)$

$$\Psi_e = \sum_{\vec{k}_e,\vec{k}_t} f(\vec{k}_e,\vec{k}_t) \quad \Psi(\vec{k}_e,\vec{k}_t) \qquad (1.1)$$

Haken a montré que la fonction $f(\vec{k}_e,\vec{k}_t)$ satisfait à une équation de Schrödinger écrite dans l'espace des moments. Pour se ramener à une équation de Schrödinger écrite dans l'espace ordinaire, on introduit une nouvelle fonction définie à partir de $f(\vec{k}_e,\vec{k}_t)$ par la relation :

$$\Phi(\vec{r}_e,\vec{r}_t) = \frac{1}{V_o} \int f(\vec{k}_e,\vec{k}_t)\, e^{+i\vec{k}_e\vec{r}_e - i\vec{k}_t\vec{r}_t}\, d\vec{k}_e\, d\vec{k}_t \qquad (1.2)$$

où V_o est le volume de la cellule unité et $\vec{r}_e,\vec{r}_t$ sont respectivement les vecteurs position de l'électron et du trou.

Dans ces conditions, la fonction $\Phi(\vec{r}_e,\vec{r}_t)$ est, dans l'approximation de la masse effective, solution d'une équation de Schrödinger à deux particules qui s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_t}\nabla_t^2 - \frac{e^2}{\varepsilon|\vec{r}_e-\vec{r}_t|} \right] \Phi(\vec{r}_e,\vec{r}_t) = E\,\Phi(\vec{r}_e\vec{r}_t) \qquad (1.3)$$

ε est la constante diélectrique du milieu, m_e et m_t les masses effectives de l'électron et du trou. Cette équation est valable si les bandes de valence et de conductibilité sont paraboliques avec leurs extrema situés au centre de la zone de Brillouin. Sa solution peut s'écrire dans ces conditions :

$$\Phi(\vec{r}_e,\vec{r}_t) = V_o^{-1/2}\ e^{i\vec{K}.\vec{R}}\ \phi_{n,l,m}(\vec{r}) \qquad (1.4)$$

avec

$$\vec{R} = \frac{m_e\vec{r}_e+m_t\vec{r}_t}{m_e+m_t}$$

$$\vec{K} = \vec{k}_e - \vec{k}_t$$

$$\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_t$$

Le facteur exponentiel de (1.4) décrit le mouvement de translation du centre de masse de l'exciton. L'énergie cinétique correspondante est égale à :

$$\frac{h^2\ K^2}{8\pi^2(m_e+m_t)}$$

La fonction $\phi_{nlm}(r)$ est une fonction du type hydrogénoïde qui dépend des trois nombres quantiques n,l,m. L'énergie de liaison correspondante est égale à $-\frac{\mathcal{R}ch}{n^2}$ où $\mathcal{R}$ est la constante de Rydberg de l'exciton exprimée en cm^{-1} :

$$\mathcal{R} = \frac{\mu e^4}{8\pi^2\varepsilon^2 ch^3}$$

et μ la masse réduite :

$$\mu = \frac{m_e\, m_t}{m_e + m_t}$$

En choisissant comme origine des énergies l'énergie du cristal dans l'état fondamental, l'énergie d'une bande excitonique peut s'écrire

$$E = E_g - \frac{\mathcal{R}ch}{n^2} + \frac{h^2K^2}{8\pi^2(m_e+m_t)} \qquad (1.5)$$

Dans cette expression, E_g est la largeur de la bande interdite du cristal au centre de la zone de Brillouin. Une bande excitonique est obtenue, pour chaque valeur du nombre quantique n, par l'ensemble de toutes les valeurs possibles de $\vec{K}$. Le cristal dans l'état fondamental est caractérisé par $E = 0$ et $\vec{K} = 0$.

2) Intensité d'oscillateur des transitions excitoniques

L'intensité d'oscillateur, calculée à partir des fonctions d'onde excitoniques (1.1) et (1.4), peut s'écrire pour une transition permise dans l'approximation dipolaire [1][17] :

$$f = \frac{\hbar}{\pi m_o \nu c} V_o \left[\phi_{nlm}(o)\right]^2 \left| \int u^*_{vo}\, \vec{e}.\vec{\mathrm{grad}}\, u_{co}\, d\tau \right|^2 , \qquad (1.6)$$

ν est la fréquence de la radiation absorbée, $\vec{e}$ le vecteur unitaire de sa direction de polarisation, m_o la masse de l'électron et c la vitesse de la lumière. Les fonctions de Bloch qui figurent dans l'élément de matrice sont prises pour $k \simeq 0$. En remplaçant $\phi_{nlm}(o)$ par sa valeur, on obtient :

$$f = \frac{\hbar}{\pi m_o \nu c} \frac{1}{\pi a_o^3} \left(\frac{\mu}{m_o \varepsilon}\right)^3 \frac{1}{n^3} V_o \left| \int u_{vo}^* \, \vec{e}.\vec{\text{grad}}\, u_{c\sigma'} \, d\tau \right|^2 ,$$

a_o est le rayon de Bohr de la première orbite de l'atome d'hydrogène. Les intensités d'oscillateur décroissent comme $1/n^3$ (spectre de première classe de la théorie d'Elliott). Ces relations, ainsi que d'autres valables dans d'autres conditions, ont été bien vérifiées par l'expérience[1][5][7].

II) RECOMBINAISON RADIATIVE SPONTANEE DANS LES CRISTAUX

1) Recombinaison radiative d'un système d'atomes isolés

Einstein[28] a établi les relations entre les paramètres fondamentaux des phénomènes d'absorption et d'émission. Considérons une enceinte à la température absolue T contenant un grand nombre d'atomes identiques. Nous admettrons que chaque atome présente deux niveaux d'énergie discrets E_1 et E_2 ($E_2 > E_1$). Les atomes sont soumis à une distribution de rayonnement qui est celle du corps noir à la température absolue T. La densité d'énergie spectrale $\rho(\nu)$, à la fréquence ν, par unité de volume, est donnée par la formule de Planck :

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_o T} - 1} , \qquad (1.7)$$

où k_o est la constante de Boltzmann. Ce rayonnement induit des transitions dans les atomes. Nous désignerons par N_1 et N_2 le nombre d'atomes par unité de volume, qui se trouvent respectivement dans les états d'énergie E_1 et E_2.

Lorsque l'équilibre thermodynamique est réalisé, on peut écrire :

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{\frac{E_2-E_1}{k_o T}} = e^{h\nu/k_o T} \qquad (1.8)$$

où $E_2-E_1 = h\nu$ est l'énergie du photon absorbé ou émis lors de la transition.

Le nombre de transitions $W_{12}^{ind.}$ par unité de volume et de temps de E_1 vers E_2 est proportionnel à N_1 et le nombre de transitions inverses $W_{21}^{ind.}$ est proportionnel à N_2. On peut écrire :

$$W_{12}^{ind.} = N_1 \rho(\nu)\ B_{12} \qquad (1.9a)$$

$$W_{21}^{ind.} = N_2 \rho(\nu)\ B_{21} \qquad (1.9b)$$

B_{12} et B_{21} sont les coefficients d'Einstein, respectivement pour l'absorption et l'émission induites. Dans la théorie des perturbations dépendante du temps, les éléments de matrice des probabilités de transition interviennent au carré et sont hermitiques : les probabilités de transition sont les mêmes dans les deux sens, d'où :

$$B_{21} = B_{12} \qquad (1.10)$$

Lorsque l'équilibre thermodynamique est réalisé, le nombre de photons absorbés par unité de temps doit être égal au nombre de photons émis. Or d'après (1.8), on a en général $N_1 >> N_2$, et il faut donc nécessairement admettre qu'il existe un mécanisme radiatif pour le retour vers l'état E_1 qui ne dépend pas de la densité d'énergie $\rho(\nu)$: c'est l'émission spontanée. Le nombre de transitions par unité de temps

et de volume est donné par :

$$W_{21}^{sp.} = N_2 A_{21} \qquad (1.11)$$

A_{21} est le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée. Cette émission spontanée existe, même en l'absence de tout champ de rayonnement, et elle se manifeste dès qu'un atome a été amené, par un moyen quelconque, vers un état excité. L'hypothèse de l'équilibre thermodynamique du système d'atomes avec le rayonnement thermique nous permettra de calculer une expression explicite de A_{21}, que nous supposerons valable par la suite dans d'autres cas.

Lorsque l'équilibre thermique est atteint, l'égalité du nombre de photons absorbés et du nombre de photons émis par unité de temps permet d'écrire :

$$W_{12}^{ind.} = W_{21}^{ind.} + W_{21}^{sp.}$$

soit :

$$N_1 B_{12} \rho(\nu) = N_2 B_{21} \rho(\nu) + N_2 A_{21} \qquad (1.12)$$

On en déduit avec (1.7) et (1.8) :

$$B_{12} = B_{21}$$

$$A_{21} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{12} \qquad (1.13)$$

Comme nous l'avons déjà signalé, le premier résultat est également une conséquence de la théorie des perturbations. Le calcul de A_{21} n'est pas possible avec la théorie

élémentaire des perturbations, mais un traitement plus complet dans le cadre de l'électrodynamique quantique aboutit à un résultat identique[29].

B_{12} est relié à l'élément de matrice M_o de la transition dans l'approximation dipolaire par :

$$B_{12} = \frac{8\pi^3 e^2}{3h^2} M_o^2 \qquad (1.14)$$

avec $$M_o = \int \psi_2^* \; r \; \psi_1 \; d\tau \qquad (1.15)$$

où ψ_1 et ψ_2 sont respectivement les fonctions d'onde atomiques de l'état initial et final.

On obtient ainsi :

$$A_{21} = \frac{64\pi^4 e^2 \nu^3}{3hc^3} \; M_o^2 \; . \qquad (1.16)$$

En fonction de l'intensité d'oscillateur f_a de la transition atomique, donnée par :

$$f_a = \frac{8\pi^2 m_o \nu}{3h} \; M_o^2 \; , \qquad (1.17)$$

on peut écrire :

$$A_{21} = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{m_o c^3} f_a \qquad (1.18)$$

Si le rayonnement disparaît à un instant t = 0, les atomes excités retournent dans l'état fondamental par

émission spontanée. Pendant l'intervalle de temps dt, le nombre d'atomes qui se désexcitent sera donné par :

$$-dN_2 = N_2(t)\ A_{21}\ dt$$

d'où : $$N_2(t) = N_2(0)\ e^{-A_{21}t}\ .$$

La durée de vie τ_a du niveau excité, relative à l'émission spontanée est définie par :

$$\frac{1}{\tau_a} = A_{21}$$

On peut aussi écrire :

$$\tau_a = \frac{N_2}{W_{21}^{sp.}}. \qquad (1.19)$$

où $N_2 = N_2(0)$ est la concentration en atomes excités lorsque l'équilibre thermodynamique est réalisé et $W_{21}^{sp.}$ le nombre de photons émis spontanément dans les mêmes conditions.

On en déduit avec (1.18) :

$$\frac{1}{\tau_a} = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{m_o c^3}\ f_a \qquad (1.20)$$

La relation (1.20) est valable si les niveaux atomiques E_1 et E_2 ne sont pas dégénérés. S'il y a dégénérescence, elle s'écrit [30] :

$$\frac{1}{\tau_a} = \frac{g_1}{g_2}\ \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{m_o c^3}\ f_a \qquad (1.21)$$

avec $g_1=2J_1+1$ et $g_2=2J_2+1$, où J_1 et J_2 sont respectivement les nombres quantiques du moment angulaire total de l'atome dans l'état fondamental et dans l'état excité.

Il est intéressant, en vue de la discussion ultérieure de l'annihilation spontanée d'un exciton libre, d'établir une expression différente pour la durée de vie atomique τ_a.

Le coefficient d'absorption $K(\nu)$ à la fréquence ν est défini par :

$$K(\nu) = \frac{\text{Perte d'énergie par unité de temps dans l'intervalle de fréquence } \nu \text{ et } \nu+d\nu}{\text{Flux incident entre } \nu \text{ et } \nu+d\nu}$$

Donc

$$K(\nu) = \frac{h\nu\, dn}{c.\rho(\nu)d\nu} \quad ,$$

où dn est le nombre de photons absorbés dans l'intervalle de fréquence ν et $\nu+d\nu$.

Nous avons admis que la vitesse de propagation de l'énergie est égale à la vitesse de l'onde électromagnétique dans le vide. Cette condition est approximativement réalisée dans un milieu gazeux à faible pression.

Le nombre total de photons absorbés est donc donné par :

$$\frac{c}{h}\int \frac{\rho(\nu)}{\nu} K(\nu)\, d\nu.$$

Lorsque le système est en équilibre avec le rayonnement thermique, $\rho(\nu)$ s'identifie avec (1.7). Le nombre de

photons effectivement absorbé à partir du rayonnement thermique est égal au nombre de photons qui disparaissent par absorption induite diminué du nombre de photons restitués au rayonnement par émission induite. On peut donc écrire avec (1.12) :

$$\frac{c}{h} \int \frac{\rho(\nu)}{\nu} \, K(\nu) \, d\nu = (N_1 - N_2) \, B_{12} \, \rho(\nu)$$

ou encore, avec (1.7) et (1.12) :

$$W_{12}^{sp.} = \frac{8\pi}{c^2} \int \frac{\nu^2 \, K(\nu)}{e^{h\nu/k_o T} - 1} \, d\nu \qquad (1.22)$$

On en déduit τ_a d'après la relation (1.19). Nous verrons plus loin comment ce résultat se modifie pour un milieu très dispersif.

Si les niveaux sont discrets, on peut poser $\nu = \nu_{12}$ dans l'intégrale. D'autre part :

$$e^{h\nu_{12}/k_o T} - 1 = \frac{N_1 - N_2}{N_2} \simeq \frac{N_o}{N_2}$$

où N_o est le nombre d'atomes par unité de volume. On retrouve ainsi la relation :

$$\frac{1}{\tau_a} = \frac{8\pi \, \nu_{12}^2}{N_o \, c^2} \int K(\nu) \, d\nu \, ,$$

qui est équivalente à (1.20).

2) Recombinaison radiative d'un complexe excitonique ou d'une impureté dans un cristal

La transposition des relations (1.17) et (1.18) aux milieux diélectriques présente quelques difficultés. Considérons un centre émetteur quasi atomique localisé dans un cristal de constante diélectrique optique ε. Un exciton piégé par une impureté du cristal représente une bonne approximation d'un tel centre. Nous admettrons pour l'instant que l'effet des vibrations du réseau sur le centre est négligeable (cette condition est approximativement réalisée aux basses températures) et que le couplage du centre avec le réseau est suffisamment faible pour que son excitation n'amène pas un réarrangement de la position des atomes des sites voisins. Cette dernière condition est indispensable pour obtenir une raie d'émission en résonance avec la raie d'absorption, c'est-à-dire un déplacement Stokes nul.

L'intensité d'oscillateur est toujours définie par :

$$f_c = \frac{8\pi^2 m_o \nu}{3h} M_o^2 \qquad (1.23)$$

mais la probabilité d'émission spontanée $A_{21} = \frac{1}{\tau_c}$ s'écrit maintenant pour deux niveaux non dégénérés[31] :

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{64\pi^4 e^2 \nu^3}{3hc^3} \left[\frac{n_o^3}{\varepsilon} \left(\frac{E_e}{E}\right)^2 \right] M_o^2 \qquad (1.24)$$

L'ensemble des atomes du cristal qui entourent le centre émetteur est assimilé à un milieu continu dont l'influence se traduit par l'expression entre crochets de (1.24). Le facteur $(E_e/E)^2$ tient compte du fait que le champ effectif

E_e à l'endroit où se trouve le centre est en général différent de la valeur moyenne E du champ électrique dans le milieu. La constante diélectrique ε à la fréquence optique considérée intervient parce que la probabilité de transition est proportionnelle à E^2. Or, la valeur moyenne du champ électrique dont l'énergie correspond à un photon par unité de volume satisfait à la relation $\varepsilon E^2 = 4\pi h\nu$. D'autre part, la probabilité de transition est proportionnelle à $\rho(E)dE$ où $\rho(E)$ est la densité d'état final dans l'intervalle d'énergie dE. Elle est donc proportionnelle à k^2dk où $\vec{k}$ est le vecteur de propagation du photon dans le milieu. Comme k est multiplié par l'indice de réfraction n_o du milieu, A_{21} est multiplié par n_o^3.

La durée de vie de l'état excité est alors donnée par l'expression :

$$\frac{1}{\tau_c} = \left(\frac{E_e}{E}\right)^2 \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{m_o c^3} \; n_o f_c \qquad (1.25)$$

où f_c est l'intensité d'oscillateur relative au centre.

Pour un centre suffisamment étendu dans le cristal, on peut prendre $E_e \simeq E$ (modèle de Drude) et pour un centre très localisé $(E_e/E)^2 \simeq \left(\frac{3}{2+n_o^2}\right)^2$ (modèle de Lorentz)[1]. En général, on a $E_e/E \simeq 1$ à 2. L'intensité d'oscillateur par centre s'écrit :

$$f_c = \frac{m_o \; n_o c}{\pi e^2 \; N_o} \left(\frac{E}{E_e}\right)^2 \int K(\nu) \; d\nu \qquad (1.26)$$

où $K(\nu)$ est le coefficient d'absorption en fonction de la fréquence ν et N_o le nombre de centres par unité de volume.

La durée de vie relative à l'émission spontanée s'écrit alors :

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{8\pi\, n_o^2 \nu^2}{c^2 N_o} \int K(\nu)\, d\nu \qquad (1.27)$$

Si les niveaux sont dégénérés, on obtient en désignant par g_1 et g_2 les dégénérescences respectives des niveaux initial et final :

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{g_1}{g_2} \frac{8\pi\, n_o^2 \nu^2}{c^2 N_o} \int K(\nu)\, d\nu \qquad (1.28)$$

Plusieurs généralisations de ces formules ont été proposées. Lax[31] a étudié l'influence des vibrations du réseau. Fowler et Dexter[32] ont généralisé la formule au cas où les raies d'émission et d'absorption ne sont plus en résonance, mais présentent un déplacement Stokes important. Dans ce cas, la relaxation du réseau après l'absorption d'un photon crée un nouvel état d'équilibre qui entraîne une modification dans le terme d'énergie potentielle de l'hamiltonien et dans la forme analytique des fonctions d'onde. Les éléments de matrice ne sont donc plus les mêmes en émission et en absorption et les formules modifiées obtenues sont de ce fait d'un intérêt pratique limité.

3) Recombinaison radiative spontanée de l'exciton libre

Les conclusions du paragraphe précédent s'appliquent aux centres luminogènes localisés et donc en particulier aux excitons piégés ou complexes excitoniques. Nous nous proposons

de discuter dans ce paragraphe le problème de l'annihilation d'un exciton libre, dans le cas idéal d'un cristal supposé parfait (absence de défauts, impuretés et vibrations du réseau). Un exciton de ce type n'est plus localisé en un site particulier du réseau, ce qui se traduit par sa description à l'aide de fonctions de Bloch. Dans ces conditions, il n'est plus possible d'appliquer sans précautions les relations (1.25) et (1.27), qui sont valables pour un centre localisé.

a) Le calcul de Nolle[34]

La durée de vie τ_{ex} relative à l'émission spontanée peut se calculer en appliquant le principe du bilan détaillé à la transition excitonique. La relation (1.19) s'écrit dans ce cas :

$$\tau_{ex} = \frac{N_{ex}}{W_{ex}} \qquad (1.29)$$

où N_{ex} est le nombre d'excitons par unité de volume et W_{ex} le nombre de photons émis par unité de volume et de temps dans la raie d'émission excitonique.

La concentration N_{ex} des excitons à l'équilibre a été calculée par Nolle[34] :

$$N_{ex} = 4 \left(\frac{2\pi\, M k_o T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-E_e/k_o T} \qquad (1.30)$$

où E_e est l'énergie du photon émis par annihilation de l'exciton et $M = m_e + m_t$.

Pour W_{ex}, nous utiliserons une expression analogue à (1.22), mais convenablement modifiée pour tenir compte des propriétés fortement dispersives du cristal. Roosbroeck et

Shokley[33], en étudiant la recombinaison spontanée des électrons et des trous dans le germanium, ont montré que la formule (1.7) s'écrit pour un milieu dispersif :

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \; n_o^3 \; \frac{d\mathrm{Log}\; n_o\nu}{d\mathrm{Log}\;\nu} \; \frac{1}{e^{h\nu/k_oT} - 1} \qquad (1.31)$$

$\rho(\nu)$ est la densité d'énergie du rayonnement à la fréquence ν, par unité de volume, et n_o l'indice de réfraction du milieu. Dans ce cas, on obtient, par un raisonnement analogue à celui qui nous a permis d'établir (1.22) :

$$W_{ex} = \frac{8\pi}{c^2} \int \frac{\nu^2 n_o^2 K(\nu)}{e^{h\nu/k_oT} - 1} \, d\nu \qquad (1.32)$$

Nolle a ainsi obtenu $\tau_{ex} = 10^{-4}$ sec. pour le germanium et 8.10^{-10} sec. pour CdS. Cette durée de vie est sensiblement indépendante de la température, car les exponentielles qui figurent au numérateur et au dénominateur de (1.29) se compensent partiellement.

b) Le calcul de Toyosawa[35]

Toyozawa[35] a calculé la durée de vie de l'exciton en abordant le problème d'un point de vue différent. L'interaction de l'exciton avec le champ électromagnétique est très forte. Par suite de ce couplage, les notions d'exciton à l'état pur et de photon à l'état pur perdent, à l'intérieur du cristal, toute signification précise. Les théories de Pekar[36], reprises par Hopfield[37], tiennent compte de ce couplage en traitant le problème de l'exciton dans le cadre de l'électrodynamique quantique. Les états stationnaires du

système sont ceux de l'ensemble exciton et photon réunis : l'exciton et le photon en interaction constituent un polariton.

Considérons de plus près ce qui se passe dans un cristal parfait de dimensions infinies. La très faible distance entre atomes voisins entraîne un recouvrement plus ou moins important des fonctions d'onde atomiques. De ce fait, si un exciton est créé en un site particulier du réseau, le transfert de l'énergie à un site voisin est un processus très important. Heller et Marcus[38] ont pu montrer que ce transfert d'énergie peut se produire même s'il n'y a pas de recouvrement des fonctions d'onde atomiques. Tout se passe donc comme s'il y avait désexcitation du premier atome accompagnée de l'émission d'un photon qui, à son tour, excite l'atome voisin. Il y a oscillation continue du système entre l'état photon et l'état exciton. La durée de vie d'un exciton dans un tel cristal peut donc être considérée comme infinie.

Si le cristal est de dimensions finies, la durée de vie sera elle aussi finie, mais on peut s'attendre à ce qu'elle dépende des dimensions du cristal. Cette situation est très difficile à confirmer expérimentalement. Il est en effet impossible d'obtenir des cristaux parfaits : dans un cristal réel, les vibrations du réseau et les défauts peuvent considérablement perturber le comportement dynamique d'un exciton tel qu'il peut se déduire de considérations basées sur des cristaux supposés parfaits. Toyozawa[35] a tenté de calculer la durée de vie d'un exciton dans un cristal parfait de dimensions finies. Le problème se ramène à calculer le temps nécessaire à un polariton à faible composante de photon (exciton pur) pour passer à l'état de polariton à faible composante d'exciton (photon pur). Si le cristal est d'épaisseur L et infini dans les deux

autres directions, on obtient :

$$\tau = \frac{1}{2} \left(\frac{5\pi}{3}\right)^{3/5} \left(\frac{h^3 c^7 M^2 \beta L^3}{V_o^2 E_e C^4}\right) \frac{\hbar}{E_e} \qquad (1.33)$$

avec :
- M masse de la cellule unité;
- V_o volume de la cellule unité;
- β paramètre d'interaction avec le champ de radiation;
- $C = |C_v - C_c|$ où C_v et C_c sont respectivement les constantes du potentiel de déformation pour les bandes de valence et de conduction;
- E_e énergie du photon émis.

Cette formule, bien que difficilement applicable à un cristal réel, met en évidence la variation de la durée de vie avec les dimensions du cristal.

Avant d'étudier, dans le paragraphe suivant, la recombinaison de l'exciton dans les cristaux réels, il faut signaler le cas de l'exciton très fortement couplé au réseau : l'émission se produit avec un décalage Stokes important et le photon émis traverse librement le cristal car son énergie est insuffisante pour exciter un site voisin. L'exciton peut être considéré comme piégé sur lui-même (self-trapped). Les formules établies dans le cas atomique s'appliquent, sous réserve de modifications tenant compte du déplacement Stokes (voir discussion, paragraphe 2).

Un déplacement Stokes n'a pas pu être mis en évidence dans les composés que nous avons étudiés. La plupart des raies d'émission sont des raies de résonance dans la limite des

erreurs expérimentales. Il est donc raisonnable d'admettre que pour ces composés, le couplage exciton réseau est relativement faible.

III) LA LUMINESCENCE DES EXCITONS DANS LES CRISTAUX REELS

1) Généralités

La luminescence des cristaux s'observe expérimentalement en éclairant dans le fond d'absorption continu, avec une bande de lumière ultra-violette centrée vers 3500 Å ($\simeq$ 3,5 eV). L'énergie du rayonnement excitateur est toujours supérieure à la largeur de la bande d'énergie interdite. Il y a donc, dans un premier stade, production d'électrons et de trous libres qui peuvent posséder des énergies cinétiques élevées. Les divers mécanismes par lesquels un cristal excité de la manière précédente peut retourner dans son état fondamental sont schématisés sur la figure 1. Les recombinaisons du type donneur-accepteur associés, et les recombinaisons entre centre accepteur ou donneur et la bande d'énergie correspondante ont été omises sur cette figure.

2) Thermalisation des électrons

Une transition vers l'état fondamental n'est possible que si les porteurs perdent au préalable leur énergie cinétique pour s'accumuler au voisinage de $\vec{k} \simeq 0$. L'étude des mécanismes de thermalisation par lesquels les porteurs chauds perdent leur énergie est un problème important dont l'étude est en dehors du sujet du présent travail. On peut distinguer :

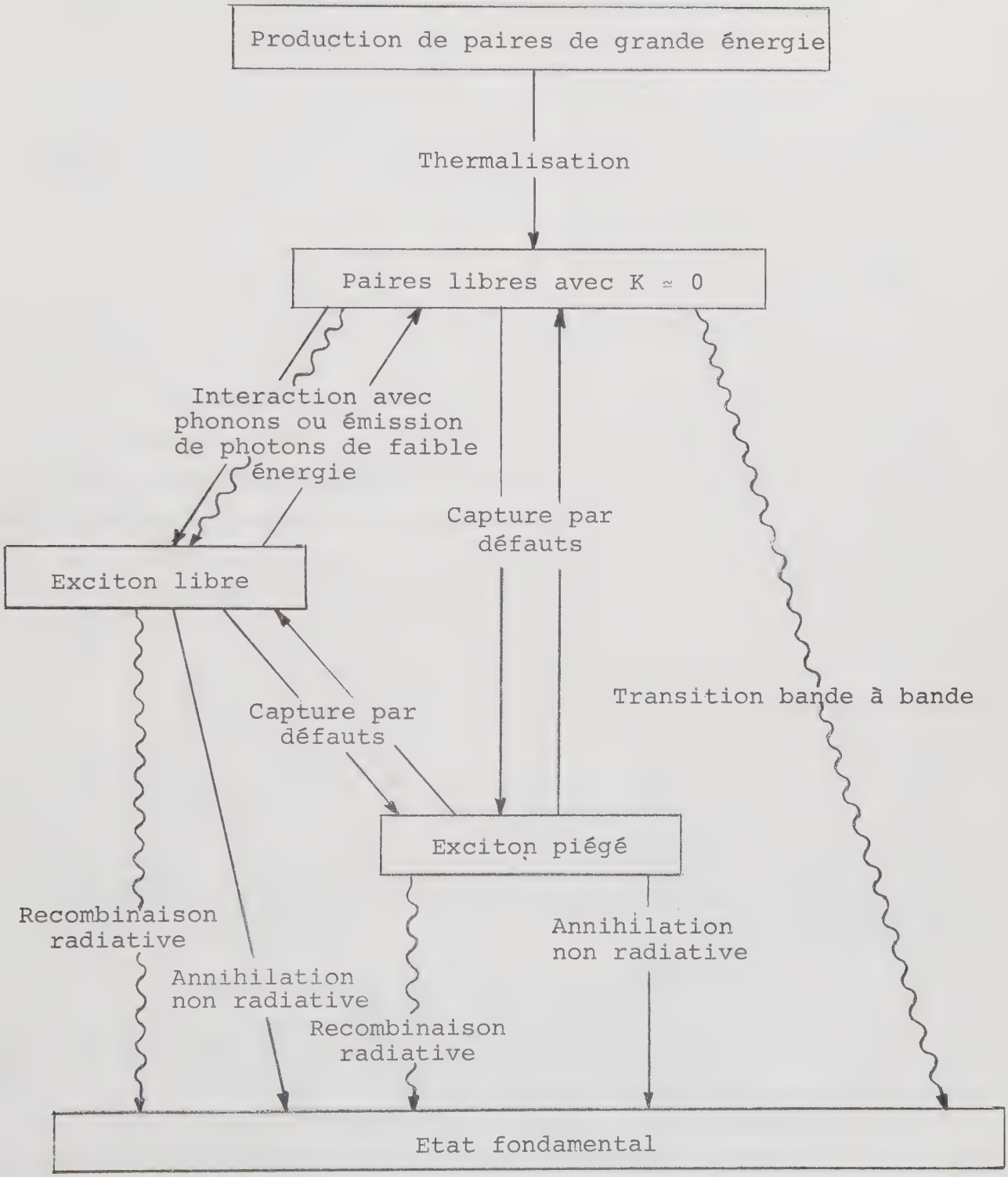

Production de paires de grande énergie
Thermalisation
Paires libres avec K ≃ 0
Interaction avec phonons ou émission de photons de faible énergie
Capture par défauts
Exciton libre
Capture par défauts
Transition bande à bande
Exciton piégé
Recombinaison radiative
Annihilation non radiative
Annihilation non radiative
Recombinaison radiative
Etat fondamental

Figure 1

- les interactions individuelles des particules du gaz électronique;
- les interactions collectives : le gaz électronique peut être le siège d'oscillations où participent collectivement un grand nombre d'électrons;
- l'interaction avec les phonons acoustiques;
- l'interaction avec les phonons optiques.

Aux basses températures, ce sont les phonons optiques qui jouent le rôle prépondérant[39]. La perte d'énergie se produit en un temps très court, de l'ordre de 10^{-12} - 10^{-13} seconde. L'influence qui en résulte sur les mesures de temps de déclin est donc entièrement négligeable. Aucune variation de la durée de vie n'a pu être mise en évidence expérimentalement en variant la longueur d'onde de l'excitation et, par conséquent, l'énergie des porteurs créés.

3) Formation d'excitons à partir des paires libres

Pour que la fluorescence des excitons puisse se manifester dans un cristal excité, il est nécessaire que le mécanisme de formation des excitons à partir des paires soit plus efficace que les autres processus concurrentiels parmi lesquels on peut citer :

- la recombinaison directe bande à bande;
- la capture des porteurs par les niveaux pièges dus aux impuretés et défauts du cristal.

a) Formation des excitons et recombinaison bande à bande

Toyozawa[35] a calculé la vitesse de formation W_1 d'un exciton 1S à partir d'une paire thermalisée, avec participation de phonons acoustiques :

$$W_1 = \frac{256\sqrt{2\pi}}{9} \frac{V_o m^{*2}(2n_E+1)}{\hbar M u \mu^{3/2}(k_o T)^{1/2}} \left\{ C_v\left(1+\frac{m_e}{m_t}\right)^{-2} - C_c\left(1+\frac{m_t}{m_e}\right)^{-2} \right\}^2$$

V_o volume de la cellule unité

$m^* = m_e + m_t$

M masse de la cellule unité

μ masse réduite de l'exciton

u vitesse du son

k_o constante de Boltzmann

C_v , C_c constantes du potentiel de déformation, respectivement pour la bande de valence et de conduction.

$n_E = \left[\exp\left(-\frac{|E_{exc}|}{k_o T}\right) - 1\right]^{-1}$, où E_{exc} est l'énergie de liaison de l'exciton.

Le même auteur a également calculé la vitesse de formation W_2 d'un exciton 1S, consécutive à l'émission d'un photon de faible énergie :

$$W_2 = \frac{512\sqrt{2\pi}}{3} \frac{e^2 \hbar\, n_o (k_o T)^{1/2}}{c^3\, m_e^{5/2}}$$

Cette formule est valable dans le cas $m_t >> m_e$.
n_o est l'indice de réfraction du milieu.

En général, on peut montrer que $W_2 << W_1$.

Si la formation d'un exciton 1S n'est pas possible pour des raisons énergétiques, il peut y avoir formation d'états excitoniques plus élevés qui respectent la conservation de l'énergie. Dans ce cas, il faut s'attendre, d'après Toyozawa, à des vitesses de recombinaison du même ordre de grandeur.

Toyozawa a également calculé la vitesse de recombinaison bande à bande et il a montré qu'elle est en général inférieure à la vitesse de formation d'un exciton.

La formation d'un exciton à partir d'une paire électron-trou thermalisée est donc le mécanisme prépondérant. Les résultats précédents, quoique très approximatifs, pourraient expliquer l'absence, dans beaucoup de cristaux, d'une luminescence due à une recombinaison bande à bande. Au contraire, l'intensité de la luminescence excitonique est souvent très forte.

b) Formation d'exciton et capture des électrons par des impuretés

Lipnik[40] a montré que la section efficace de formation d'un exciton avec participation de phonons acoustiques est très grande ($\simeq 10^{-13}$ cm^2) par rapport à la section efficace de capture par une impureté ($\simeq 10^{-15}$ cm^2). Un raisonnement qualitatif simple permet d'ailleurs de montrer que la capture d'un électron par une impureté est beaucoup moins probable que l'association d'un électron avec un trou pour former un exciton. En effet, lors d'une capture d'un électron par une impureté, l'énergie excédentaire de l'électron doit être

emportée par les phonons. Au contraire, dans la formation d'un exciton, le phonon intervient uniquement pour réaliser l'égalité des moments et l'excès d'énergie cinétique apparaît sous forme d'énergie cinétique de l'exciton.

4) La dissociation thermique d'un exciton

La dissociation thermique des excitons est le processus inverse de leur formation à partir de paires avec participation de phonons. Toyozawa[35] et Lipnik[40] ont étudié ce problème. Ils n'ont envisagé que l'interaction avec les phonons acoustiques. La probabilité par seconde pour qu'un exciton soit dissocié est donnée d'après Lipnik par la relation :

$$P_d = \frac{1}{\tau_d} = \frac{\sqrt{3}\,\mu\,(k_o T)^2}{(2\pi\hbar^2)^{3/2}}\;\sigma_{ph}\;e^{-\frac{|E_{exc}|}{k_o T}} \qquad (1.34)$$

μ est la masse réduite de l'exciton, σ_{ph} la section efficace de formation d'un exciton à partir d'une paire thermalisée et $E_{exc} = \frac{-h^2}{2\mu a_{ex}}$ l'énergie de liaison de l'exciton.

Pour Cu_2O, Lipnik trouve les valeurs suivantes :

T	σ_{ph}	τ_d
100°K	4.10^{-13} cm^2	6.10^{-6} s.
300°K	4.10^{-13} cm^2	6.10^{-12} s.

Cette étude est intéressante car elle montre que la dissociation thermique de l'exciton devient très rapidement négligeable aux très basses températures.

Toyozawa[35] arrive à une expression analogue en ce qui concerne la variation de la probabilité de dissociation thermique en $T^2 e^{-\frac{\Delta E}{k_o T}}$.

5) L'annihilation non radiative des excitons sur les défauts des cristaux

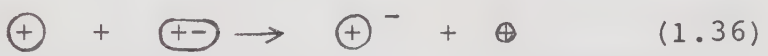
Les défauts des cristaux (impuretés, vacances, dislocations, etc...) peuvent, soit capter des excitons et former des complexes excitoniques, soit les désintégrer en électrons et trous sans qu'il y ait préalablement formation d'un état lié stable. La formation et l'annihilation des complexes excitoniques fera l'objet du prochain paragraphe. Nous étudierons succinctement ici la désintégration non radiative des excitons libres sur les impuretés.

Fuchs[41], Toyozawa[42], Dexter et Heller[43] et Trlifaj[44] ont étudié la désintégration d'un exciton sur un centre F. Ce mécanisme explique l'absence de luminescence excitonique dans certains halogénures alcalins. Trlifaj[45] a également étudié l'annihilation sur un donneur ou accepteur neutre. Si on représente le donneur neutre par $\oplus^-$ et l'exciton par $\oplus\!\!-$, on peut schématiser l'interaction par :

$$\oplus^{\ominus} + \oplus\!\!- \rightarrow \oplus + \ominus \qquad (1.35)$$

Il y a transfert de l'énergie de l'exciton à l'électron du donneur. Cet électron est éjecté dans la bande de conductibilité avec une énergie cinétique égale à la différence entre l'énergie de l'exciton et l'énergie de liaison de l'électron au donneur. Un mécanisme analogue est valable pour un accepteur, le trou jouant le rôle de l'électron.

Trlifaj a également étudié l'interaction de l'exciton avec un centre ionisé[46]. Considérons par exemple le cas d'un centre donneur ionisé : l'électron de l'exciton est capté par le centre et le trou devient libre dans la bande de valence. Cette interaction peut être représentée schématiquement par :



(1.36)

Les centres neutres qui sont formés peuvent, à leur tour, être ionisés conformément à (1.35).

De nombreux autres mécanismes de désintégration de l'exciton peuvent être imaginés. Si le centre est du type donneur, on peut avoir :

- dissociation dans le champ d'un donneur ionisé :

- collision avec un centre neutre avec capture de l'électron :

- collision avec capture du trou :

Il serait fastidieux de rentrer dans les détails

des calculs de ces divers types de désintégration et nous indiquerons uniquement quelques résultats intéressants pour Cu_2O.

Dans Cu_2O, l'absence d'ions Cu^+ en certains sites du réseau crée des vacances chargées négativement qui se comportent comme des accepteurs ionisés. La collision non élastique avec un exciton entraîne, par transfert de charge, la formation d'un centre neutre : le trou est capté et l'électron est éjecté dans la bande de conductibilité.

La désintégration d'un autre exciton sur le centre neutre ainsi formé est possible, mais Trlifaj[46] a montré qu'elle était beaucoup moins probable. La désintégration non radiative sur des accepteurs ionisés l'emporte sur la recombinaison radiative si la concentration des centres est supérieure à $4{,}2.10^{10}$ cm^{-3}[46]. Cette très faible valeur expliquerait l'absence de luminescence dans Cu_2O.

IV) LA RECOMBINAISON DES EXCITONS PIEGES

1) Généralités

L'étude des propriétés optiques des excitons piégés par des défauts dans un cristal a pris une grande extension ces dernières années. L'existence de complexes excitoniques a été prévue par Lambert[47] et Haynes les a mis pour la première fois en évidence dans le silicium[48]. Thomas et Hopfield[49] ont identifié certaines raies du spectre de luminescence de CdS par des transitions radiatives d'excitons piégés.

Munschy a calculé l'énergie de liaison du complexe exciton + donneur neutre en fonction du rapport des masses effectives de l'électron et du trou[50]. Nikitine a pu interpréter certaines raies du spectre de luminescence de CuCl par une annihilation radiative d'un complexe[51].

La capture d'un exciton par un donneur neutre peut être schématisée par :

(1.37)

La dissociation du complexe peut être radiative :

(1.38)

L'énergie du rayonnement émis est inférieure à celle de l'exciton libre d'une quantité égale à l'énergie de dissociation du complexe en exciton et donneur neutre.

Cette dissociation peut également être non radiative : il se produit une auto-ionisation spontanée du complexe, analogue à un effet Auger :

(1.39)

L'énergie libérée par la recombinaison de l'exciton est transférée à l'électron du donneur. Il en résulte un donneur ionisé et un électron dans la bande de conductibilité. Ce problème a été étudié théoriquement par Khas[52].

La dissociation thermique du complexe peut également jouer un rôle :

(1.40)

Nous admettrons que la température est assez basse pour que cette dissociation puisse être négligée.

Soit $p_r = \frac{1}{\tau_r}$ la probabilité d'émission radiative spontanée et $p_{nr} = \frac{1}{\tau_{nr}}$ la probabilité totale d'annihilation non radiative (par dissociation thermique, effet Auger, etc.).

La durée de vie mesurée τ sera donnée par l'expression :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \qquad (1.41)$$

2) Recombinaison radiative spontanée

L'exciton piégé sur une impureté est localisé dans le cristal. Si la concentration en complexes excitoniques est suffisamment faible pour qu'il n'y ait pas interaction entre complexes voisins, les formules (1.25) et (1.28) s'appliquent et la formule (1.25) s'écrit numériquement :

$$\frac{1}{\tau_r} = 0,6667 \ \frac{g_1}{g_2} \ \nu'^2 \ n_o f_c \qquad (1.42)$$

g_1 et g_2 sont respectivement les dégénérescences du niveau initial et du niveau final, n_o l'indice de réfraction et ν' le nombre d'onde de la radiation émise en cm^{-1}. Nous avons supposé $E_e \simeq E$. Si cette hypothèse n'est pas vérifiée, l'erreur qui en résulte s'élimine car la même valeur du rapport E_e/E intervient dans la définition (1.26) de l'intensité d'oscillateur f_c. Il suffit alors d'utiliser la formule (1.28).

3) Annihilation non radiative

La probabilité d'auto-ionisation d'un complexe excitonique, calculée par Khas[52], est donnée par la formule générale de la théorie des perturbations :

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} \int M_1^2 \, \rho(k) \, d\Omega_k \qquad (1.43)$$

$d\Omega_k = \sin\theta_k \, d\theta_k \, d\phi_k$ est l'élément d'angle solide dans la direction définie par le vecteur $\vec{k}$ de l'électron éjecté. M est l'élément de matrice qui connecte l'état final ψ_f et l'état initial ψ_i. $\rho(k)$ est la densité d'état final.

La perturbation responsable de l'ionisation du donneur est constituée par les interactions électrostatiques de tous les électrons de valence du cristal. L'élément de matrice s'écrit dans ces conditions :

$$M_1 = \int \psi_f^* \sum_{i<j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \psi_i \, d\tau \qquad (1.44)$$

Les fonctions d'onde de l'état initial ψ_i et de l'état final ψ_f sont approchées par des combinaisons linéaires de déterminants de Slater construits à partir des fonctions de Bloch de la bande de valence et de conduction.

Dans l'approximation de la masse effective, l'élément de matrice (1.43) peut alors s'écrire :

$$M_1^2 = \left| \sqrt{2} \int u_{vo}^* \, \vec{r} \, u_{co} \, d\tau \cdot \int \Phi^*(\vec{r}_3) \, \Phi(\vec{r}_1 \vec{r}_2 \vec{r}_3) \, \vec{\nabla}_{\vec{r}_2} \frac{e^2}{|\vec{r}_3 - \vec{r}_2|} \, d\tau_2 \, d\tau_3 \right|^2$$

Le premier facteur est l'élément de matrice de transition bande à bande dans l'approximation dipolaire au voisinage de $\vec{k} \simeq 0$. Nous supposerons que cet élément de matrice est différent de zéro. $\Phi(\vec{r})$ et $\Phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3)$ sont respectivement les fonctions d'onde de l'électron éjecté et du complexe. Dans l'approximation de la masse effective, ces fonctions d'onde sont respectivement solution des équations de Schrödinger :

$$\left\{ - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{\varepsilon r} - E \right\} \Phi(r) = 0 \qquad (1.45)$$

$$\left\{ - \frac{\hbar^2}{2m_t} \nabla_{r_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_2}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_3}^2 + \frac{1}{\varepsilon} \left(- \frac{e^2}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_1-\vec{r}_3|} + \right. \right.$$

$$\left. \left. + \frac{e^2}{|\vec{r}_2-\vec{r}_3|} + \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_3} \right) - E_c \right\} \Phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) = 0 \qquad (1.46)$$

Dans ces équations, m_e et m_t sont respectivement les masses effectives de l'électron et du trou, $\vec{r}_1$ le vecteur position du trou, $\vec{r}_2$ et $\vec{r}_3$ les vecteurs position des électrons et ε la constante diélectrique.

Il est raisonnable d'admettre que l'électron éjecté est quasi libre et peut être représenté par une onde plane :

$$\Phi(r_3) = V^{-1/2} \, e^{-i\vec{k}.\vec{r}_3} \qquad (1.47)$$

où V est le volume du cristal.

L'équation (1.46) est impossible à résoudre analytiquement et il faut se contenter d'une solution approchée.

Khas a utilisé l'expression suivante :

$$\Phi(\vec{r}_1\vec{r}_2\vec{r}_3) = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha r_1} \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\beta r_2} \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\beta r_3} \qquad (1.48)$$

Les paramètres α et β sont ajustés par un calcul variationnel avec l'hamiltonien de l'équation (1.46).

Soit E_{exc} l'énergie de liaison de l'exciton, E_c l'énergie du complexe et E_d l'énergie du donneur neutre. Nous avons calculé les valeurs des paramètres α et β avec les valeurs des masses effectives appropriées à CuCl. Les résultats sont réunis dans le tableau I. Toutes les valeurs numériques sont données en unités atomiques :

- unité atomique de longueur a_o = $0{,}5292.10^{-8}$ cm.
- unité atomique d'énergie = 27,2 eV.

Le complexe est stable si $E_c < E_{exc} + E_d$. Visiblement, ceci n'est pas le cas avec la fonction d'onde (1.48). Il est donc inutile de calculer la probabilité de transition (1.43) avec (1.48) car le résultat obtenu aurait peu de signification.

Le résultat d'un calcul de la probabilité de transition dépend beaucoup du degré de validité de l'expression presque toujours approximative adoptée pour la fonction d'onde. Pour pouvoir appliquer,avec quelques chances de succès, la théorie de Khas, une connaissance précise de la fonction d'onde est indispensable. Nous nous proposons d'étudier ce problème ultérieurement. Les tentatives faites jusqu'à présent dans ce sens ont montré que les calculs pour aboutir à une solution satisfaisante risquent d'être très laborieux.

m_t	m_e	m_t/m_e	$\varepsilon\alpha$	$\varepsilon\beta$	$\varepsilon^2 E_c$	$\varepsilon^2 E_{exc}$	$\varepsilon^2 E_D$	$\varepsilon^2 (E_{exc}+E_D)$
$16m_o$	$0,4m_o$	40	0,22976	0,34854	-0,28527	-0,19474	-0,20000	-0,39474
$15m_o$	$0,3m_o$	50	0,15780	0,25450	-0,21624	-0,12820	-0,15000	-0,27820

TABLEAU I

Energies du complexe excitonique dans CuCl.

ε constante diélectrique du cristal
E_c énergie du complexe
E_{exc} énergie de liaison de l'exciton
E_d énergie du donneur neutre

Les valeurs indiquées dans le tableau sont exprimées en unités atomiques (voir texte p.).

Deuxième Partie

MONTAGE EXPERIMENTAL

INTRODUCTION

La luminescence excitonique, inexistante à la température ambiante avec les composés que nous avons étudiés, est caractérisée aux basses températures par un spectre de raies. Le nombre, la finesse et en général l'intensité des raies augmentent lorsque la température diminue. Le spectre présente également très souvent des bandes de luminescence larges, mais leur relation avec l'annihilation d'excitons n'a pas pu être établie d'une manière certaine. Chaque raie de luminescence est caractérisée par une certaine durée de vie dont la mesure constitue l'objectif essentiel de ce travail.

La luminescence est excitée en éclairant le cristal dans le fond d'absorption continu, avec une radiation de longueur d'onde appropriée (en général vers 3500 Å). Pour étudier expérimentalement l'émission des cristaux, il faut donc, en premier lieu, réaliser un cryostat qui permette d'effectuer les mesures en fonction de la température. La lumière excitatrice ne doit en aucun cas atteindre le détecteur chargé de mesurer l'intensité de la luminescence : le montage optique et le cryostat doivent être prévus en conséquence. En ce qui concerne les durées de vie de la luminescence, nous avions à priori peu d'indications sur leur ordre de grandeur.

Plusieurs montages ont été mis au point qui nous ont permis, dans un premier stade, de déterminer une limite supérieure de la durée de vie des raies excitoniques de luminescence.

Un phosphoroscope mécanique a d'abord été réalisé. Des impulsions lumineuses sont produites en projetant, dans le plan d'un disque muni d'échancrures et tournant à grande vitesse, l'image d'une fente éclairée par une lampe à vapeur de mercure (type SP 500 Philips) alimentée en courant continu. On obtient ainsi des impulsions lumineuses dont le front de montée et de descente est de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} seconde. La luminescence du cristal excitée par ces impulsions, est détectée par un photomultiplicateur relié à un oscillographe cathodique qui permet d'observer la courbe de décroissance. Des mesures, effectuées avec ce montage à 77°K et 4,2°K, sur HgI_2, PbI_2 et CuCl, ont montré que la durée de vie de l'annihilation radiative des excitons dans ces cristaux est inférieure à 10^{-5} seconde. Pour atteindre des durées de vie plus courtes, nous avons produit les éclairs lumineux par la décharge électrique d'un condensateur entre deux électrodes placées aux extrémités d'un tube en quartz. Plusieurs gaz de remplissage (hydrogène, azote, krypton, air), à différentes pressions, ont été expérimentés. Cette étude a permis de ramener la limite supérieure de la durée de vie de l'exciton à 10^{-7} seconde. Des tubes à décharge avec une durée d'éclair plus courte peuvent être réalisés, mais l'énergie de la décharge est insuffisante pour une observation directe du déclin de la luminescence sur l'oscilloscope.

Pour mesurer des durées de vie encore plus courtes, nous avons eu recours à la technique du photoélectron unique. Cette méthode a été mise au point et utilisée au Département de Physique des Rayonnements et d'Electronique Nucléaire (Centre de Recherches Nucléaires de Strasbourg) pour la détermination des constantes de temps des scintillateurs[53 à 56]. Elle s'est révélée très précieuse pour la résolution de nos

propres problèmes de mesures, car elle permet de mesurer des durées de vie de l'ordre de 10^{-9} seconde.

Nous décrirons, dans la première partie (A), le principe et la mise en oeuvre de la technique du photoélectron unique. La deuxième partie (B) concernera le cryostat métallique qui a été réalisé pour les mesures aux basses températures et le montage optique.

A. DETERMINATION DES DUREES DE VIE DE LUMINESCENCE PAR LA METHODE DU PHOTOELECTRON UNIQUE

I) PRINCIPE DE LA MESURE

La luminescence est excitée par une lampe à décharge fournissant des éclairs lumineux très brefs avec une fréquence de répétition élevée (supérieure à 10^4 éclairs par seconde). En plus, la source délivre à chaque éclair une impulsion électrique synchrone E_1. Un monochromateur analyse le spectre de luminescence et élimine la lumière parasite. La détection est assurée par un photomultiplicateur (nous emploierons par la suite l'abréviation P.M.), type 56 AVP/03 Radiotechnique travaillant en compteur de photons. Le flux lumineux à la sortie du monochromateur est atténué pour que le P.M. détecte au maximum un photoélectron par éclair lumineux. L'impulsion anodique correspondante E_2 est appliquée avec E_1 aux entrées d'un convertisseur temps amplitude (C.T.A.). La hauteur de l'impulsion E_2 à la sortie du convertisseur est proportionnelle à l'intervalle de temps entre E_1 et E_2. Nous verrons plus loin que la courbe de distribution des impulsions E_3 en fonction de leur hauteur représente la variation de l'intensité lumineuse en fonction du temps.

II) PRODUCTION DES ECLAIRS LUMINEUX

Nous avons utilisé la décharge dans l'air entre deux électrodes en tungstène taillées en pointe, de 1,5 mm de diamètre et écartées de 0,4 mm. L'une des électrodes est reliée à la masse par l'intermédiaire d'une résistance de 50 ohms

aux bornes de laquelle est prélevé le signal électrique synchrone de l'éclair lumineux. L'autre électrode est reliée, par l'intermédiaire d'une résistance de valeur élevée (20 à 40 mégohms), à une source haute tension variable entre 0 et 3000 volts. L'ensemble fonctionne en relaxateur et sa fréquence de répétition peut atteindre 3.10^4 éclairs par seconde selon la valeur de la tension d'alimentation et de la résistance de charge. La largeur à mi-hauteur d'un éclair est de 3.10^{-9} seconde, mais la traînée est assez longue, de l'ordre d'une dizaine de nanosecondes.

III) UTILISATION D'UN PHOTOMULTIPLICATEUR EN COMPTEUR DE PHOTONS

1) Généralités

Entre l'instant d'émission d'un photon par une source lumineuse et l'apparition de l'impulsion électrique dans l'anode s'intercale une série d'évènements successifs de nature aléatoire. On peut distinguer :

- l'émission des photons par la source et leur arrivée sur la photocathode du P.M.;
- l'émission, sous l'action des photons incidents, de photoélectrons par la couche sensible de la photocathode et leur capture par la première dynode du multiplicateur;
- l'amplification par émission secondaire dans les étages du multiplicateur.

Chaque photoélectron arraché à la photocathode et atteignant la première dynode est ainsi à l'origine d'une impulsion anodique dont les caractéristiques dépendent

étroitement de celles du P.M. L'étude qui va suivre nous permettra de préciser les caractéristiques d'un P.M. qui doit servir à la mesure de durées de vie de luminescence très courtes.

2) Conditions d'utilisation d'un P.M. en compteur de photons

Considérons un photomultiplicateur éclairé par une source lumineuse très brève et envoyant en moyenne $\bar{n}$ photons par éclair sur la photocathode du P.M. Pour l'étude qui va suivre, nous supposerons que l'éclair est infiniment court et que tous les photons atteignent simultanément la photocathode. Dans ces conditions, le P.M. délivre une seule ou aucune impulsion par éclair, quel que soit par ailleurs le nombre moyen $\bar{n}$ de photons. Le problème consiste à définir dans quelles conditions l'impulsion anodique correspond à un seul photoélectron : le P.M. travaille alors dans les conditions du photoélectron unique.

Nous supposerons avec Duquesne et Kaplan[57] et Pfeffer[53] que la probabilité P_n, pour que n photons émis par un éclair atteignent la photocathode, obéit à une loi de Poisson :

$$P_n = \frac{\bar{n}^n \, e^{-\bar{n}}}{n!} \qquad (2.1)$$

Soit "a" le rendement quantique de la photocathode, qui peut être considéré comme la probabilité d'arracher un électron à la couche sensible à la suite de l'impact d'un photon incident. Nous admettrons que ce rendement est constant. Cette hypothèse est en général bien vérifiée, surtout si on limite la partie utile de la photocathode à une petite aire voisine du centre et si l'énergie des photons incidents est

constante (radiation monochromatique). D'autre part, soit p la probabilité de capture d'un photoélectron par la première dynode. L'émission des photoélectrons et la capture par la première dynode sont deux évènements aléatoires successifs régis par des lois binomiales : on peut montrer que le résultat est encore une loi binomiale de probabilité pa. La probabilité P_{nx} pour que la première dynode capte x photoélectrons à partir de n photons incidents est alors donnée par :

$$P_{nx} = \frac{n!}{x!(n-x)!} (ap)^x (1-ap)^{n-x}$$

Dans ces conditions, la probabilité P_x pour obtenir x photoélectrons à partir de $\bar{n}$ photons incidents au niveau de la photocathode du P.M. peut s'écrire :

$$P_x = \sum_{n=x}^{n=\infty} P_n P_{nx} = \frac{(ap\bar{n})^x e^{-\bar{n}pa}}{x!}$$

En définitive, les électrons collectés par la première dynode sont donc distribués selon une loi de Poisson de valeur moyenne $\bar{n}pa$. Nous admettrons qu'une impulsion anodique apparaît dès qu'un photoélectron au moins est collecté par la première dynode. Soit ν la fréquence de répétition de l'éclair. Le nombre N d'impulsions anodiques par seconde sera donné par :

$$N = \nu \sum_{x=1}^{\infty} P_x = \nu \sum_{x=1}^{\infty} \frac{(\bar{n}ap)^x e^{-\bar{n}ap}}{x!}$$

$$N = \nu (1 - e^{-\bar{n}ap})$$

Deux cas limites peuvent alors être envisagés :

a) $\bar{n}ap >> 1$: dans ce cas $N = \nu$ et à chaque éclair lumineux correspond une impulsion anodique qui résulte de la capture par la première dynode d'un grand nombre de photoélectrons émis simultanément;

b) $\bar{n}ap << 1$: dans ce cas, on peut écrire :

$$N = \nu \left(\bar{n}ap - \frac{(\bar{n}ap)^2}{2} + ...\right),$$

et en négligeant les termes du second ordre :

$$N = \nu \, \bar{n}ap.$$

Le nombre d'impulsions est proportionnel au nombre moyen de photons tombant sur la photocathode, c'est-à-dire à l'intensité de la source. On peut montrer que ce résultat reste valable, même si la probabilité d'émission des photons par la source n'obéit pas à une loi de Poisson (2.1), pourvu que la condition $\bar{n}ap << 1$, qui est équivalente à $N/\nu << 1$, soit satisfaite. Pour vérifier expérimentalement ce point, on mesure séparément la fréquence de répétition ν de la source et le nombre N d'impulsions anodiques par seconde. Si nécessaire, l'intensité de la source est atténuée, ce qui entraîne une diminution de $\bar{n}$. Choisissons par exemple $\bar{n}ap = 0,01$. Les probabilités P_x pour que la première dynode collecte respectivement $x = 0,1,2,...$ photoélectrons sont : $P_0 = 0,99002$, $P_1 = 0,009900$, $P_2 = 0,000049$.

On constate que sur 200 impulsions anodiques, une seule a été formée à partir de deux photoélectrons. Le P.M. travaille donc bien en compteur de photons et leur nombre peut

être calculé à partir de la relation $N = \nu \bar{n} ap$. Cette méthode sera appelée par la suite la méthode du photoélectron unique.

3) Application de la méthode du photoélectron unique à la détermination des durées de vie de la luminescence

En plus de ses applications à la mesure de flux lumineux très faibles et à la spectrométrie[54], un P.M. travaillant en compteur de photons peut servir à la détermination de la variation de l'intensité en fonction du temps, de sources lumineuses brèves. Pour cela, on place le P.M. en regard de la source en réduisant suffisamment l'intensité pour que la condition $N/\nu << 1$ soit satisfaite. Nous nous proposons d'établir la distribution des dates d'émission des photons issus de la source. Il est nécessaire de définir avec précision un instant t_1 caractéristique de l'impulsion anodique, consécutive à l'émission d'un photoélectron à la suite de l'impact d'un photon incident. On peut par exemple définir t_1 par le passage du maximum, ou encore par l'instant où l'impulsion, préalablement différenciée, s'annule. Dans le montage qui sera décrit plus loin, t_1 est repéré par l'instant où le front de montée de l'impulsion atteint une valeur seuil constante (environ 0,2 volt).

Pour pouvoir mesurer t_1, il faut définir d'une manière analogue une origine t_o, à partir de l'impulsion électrique synchrone de l'éclair lumineux. Négligeons, pour le moment, les fluctuations sur la détermination de t_1 et t_o : dans ce cas, la courbe de répartition $F(t_1 - t_o)$ du nombre d'impulsions en fonction de $t_1 - t_o$ représente la variation $f(t)$ de l'intensité lumineuse de l'éclair en fonction du temps. Si cet éclair sert

à exciter la luminescence d'un cristal, on obtient de la même manière la variation L(t) de l'intensité de la luminescence.

Soit $p(\theta)d\theta$ la probabilité pour qu'un photon soit émis par le cristal entre les instants θ et $\theta+d\theta$. La courbe L(t) se déduit alors de F(t) par le produit de composition :

$$L(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(t-\theta)\ p(\theta)\ d\theta \qquad (2.2)$$

Cette intégrale peut être calculée numériquement si on connait la forme analytique de $p(\theta)$. Nous verrons plus loin quelques méthodes simples pour calculer la durée de vie à partir des courbes expérimentales L(t) et F(t).

4) Limites de la méthode précédente

La répartition $F(t_1 - t_o)$ des impulsions n'est jamais exactement semblable à la variation vraie de l'intensité lumineuse f(t) de l'éclair, pour des raisons que nous allons préciser.

Les amplitudes des impulsions anodiques successives présentent les fluctuations qui ont pour conséquence un front de montée plus ou moins raide. Ceci entraîne une erreur qui devient considérable si la hauteur du signal est à peine supérieure à la valeur du seuil qui sert à définir t_1.

D'autre part, pour une amplitude constante supérieure au seuil, il faut tenir compte de l'erreur sur t_1 due aux fluctuations du temps de transit des électrons dans le P.M. L'impulsion anodique qui correspond à un seul photoélectron est formée

d'un grand nombre d'électrons secondaires arrachés aux dynodes. Tous ces électrons ne suivent pas exactement le même trajet et ils n'atteignent donc pas simultanément l'anode. Il en résulte une largeur finie de l'impulsion anodique qui a sensiblement la forme d'une courbe de Gauss avec une largeur à mi-hauteur de 2,5 nanosecondes pour le P.M. 56 AVP[53]. D'autre part, l'intervalle de temps T qui s'écoule entre l'émission du photoélectron et l'instant t_1 n'est pas constant. La valeur de l'écart type des temps T, déterminée par Pfeffer[53], est de 0,51 nanoseconde. La variation du temps de transit est assez importante pour des électrons issus de différents points de la photocathode et l'écart type a été obtenu en éclairant la photocathode sur une très petite surface.

On est ainsi conduit à définir, pour tenir compte de ces fluctuations, une fonction de réponse du montage, donnée par la répartition g(t) des impulsions lorsque le P.M. est éclairé par une source infiniment brève. Dans ces conditions F(t) sera le produit de composition des fonctions g(t) et f(t).

La faible valeur de l'écart type sur les temps T est intéressante : en utilisant le front de montée de l'impulsion, on peut déterminer la variation de l'intensité lumineuse en fonction du temps, de sources lumineuses brèves dont la durée peut être inférieure à la largeur de l'impulsion anodique de photoélectron unique.

Nous avons utilisé le P.M. 56 AVP/03 qui allie à une faible dispersion du temps de transit, un bruit réduit (5.10^{-9} ampère) et un gain élevé ($G = 10^8$).

IV) MONTAGE ELECTRONIQUE

Nous décrirons uniquement, dans ce paragraphe, la partie électronique du montage mis au point pour la mesure des durées de vie. Les circuits électroniques ont été réalisés et appliqués par Pfeffer[53] à la mesure des constantes de temps des scintillateurs organiques. La partie optique du montage et le cryostat seront décrits plus loin.

L'ensemble du montage est représenté schématiquement sur la figure 2. Le cristal est excité dans le fond d'absorption continu par l'éclair S associé au filtre F_1 qui sélectionne la bande d'excitation. Le filtre F_2 a pour rôle de couper toute la lumière excitatrice, mais il est transparent pour la luminescence. La partie essentielle du montage électronique est constituée par le convertisseur temps amplitude; les impulsions issues du P.M. sont appliquées à l'une des entrées du convertisseur et l'impulsion qui définit l'origine des temps à l'autre. Le convertisseur délivre des impulsions de hauteur proportionnelle à l'intervalle de temps $(t_1 - t_o)$. Ces impulsions sont analysées et dénombrées par un sélecteur d'amplitude multicanal.

1) La production des impulsions et leur mise en forme

Le flash fonctionne en relaxateur et délivre, à chaque éclair lumineux, une impulsion électrique E_1 synchrone. Cette impulsion positive est appliquée, après une atténuation convenable, à l'entrée d'un circuit de mise en forme 1. Les impulsions issues du P.M. sont inversées par le transformateur d'impulsion Tr, puis retardées par un câble introduisant un

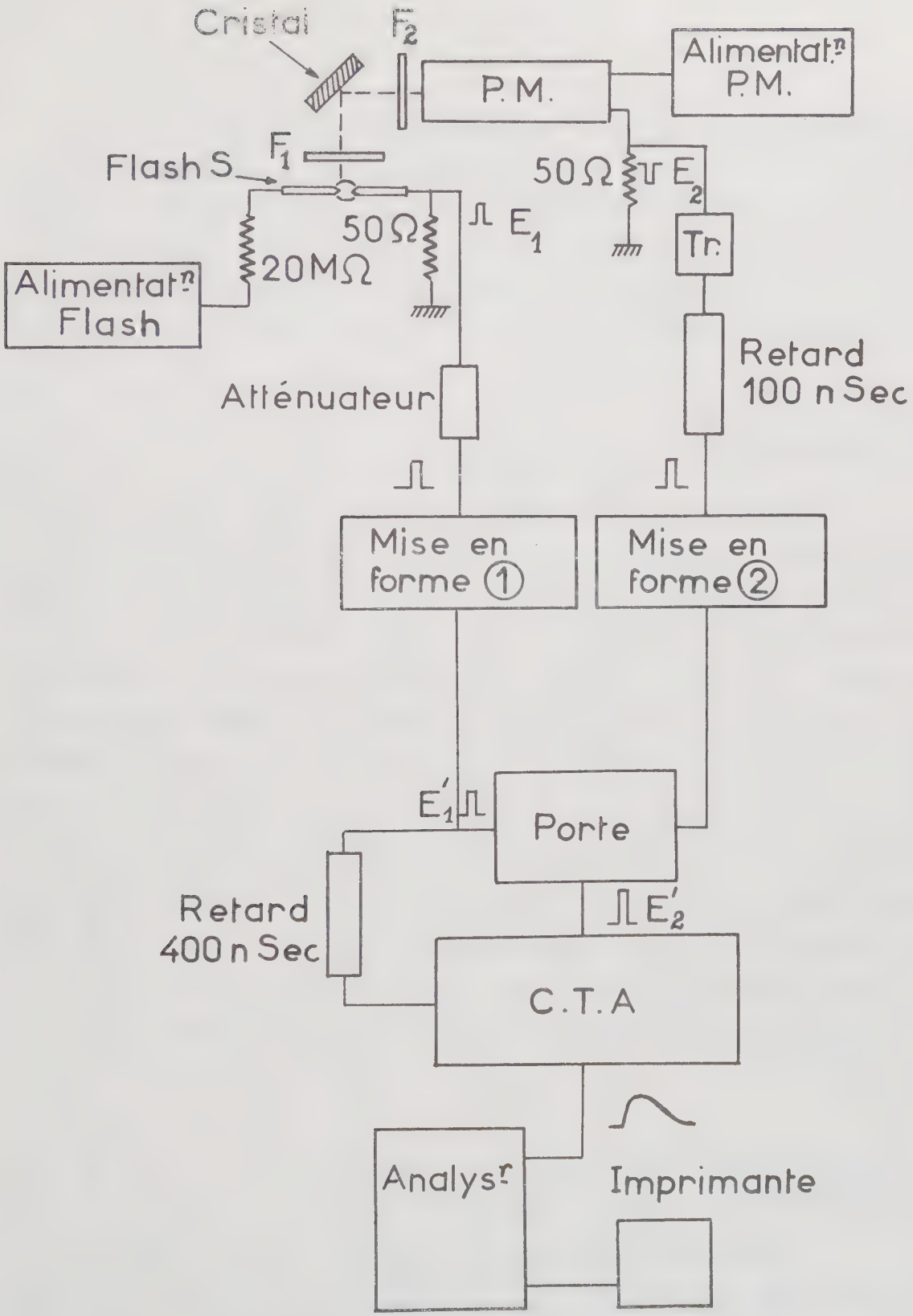


Fig. 2

Schéma du montage électronique de mesure des durées de vie.

retard d'une centaine de nanosecondes. Elles sont ensuite appliquées à l'entrée d'un deuxième circuit de mise en forme 2 identique à celui du flash. Les circuits de mise en forme sont déclenchés par les fronts de montée des impulsions d'entrée. A la sortie de la mise en forme, on recueille une impulsion de hauteur constante (environ 5 volts).

2) Circuit porte

La fréquence de récurrence du flash est de l'ordre de 2.10^4 éclairs par seconde, ce qui laisse un intervalle d'environ 50 microsecondes entre deux éclairs consécutifs. Lorsque les durées de vie à mesurer sont très inférieures à 50 microsecondes, le circuit porte a pour rôle de bloquer toutes les impulsions parasites arrivant en dehors du domaine de mesure utile. Le fonctionnement du circuit est le suivant : l'impulsion E'_1 issue de la mise en forme du flash déclenche un multivibrateur monostable qui bascule de nouveau dans son état initial après une durée de l'ordre de 0,5 microseconde. Les impulsions issues du P.M. ne peuvent passer que si elles arrivent pendant la durée d'ouverture du circuit. Cette ouverture doit être terminée avant l'arrivée de l'impulsion du P.M. et c'est pourquoi cette dernière a été retardée d'une centaine de nanosecondes.

3) Convertisseur temps-amplitude (C.T.A.)

Le schéma de principe du convertisseur temps-amplitude est représenté sur la figure 3. Au repos, les deux tubes A et B ne conduisent pas. L'impulsion positive E'_2

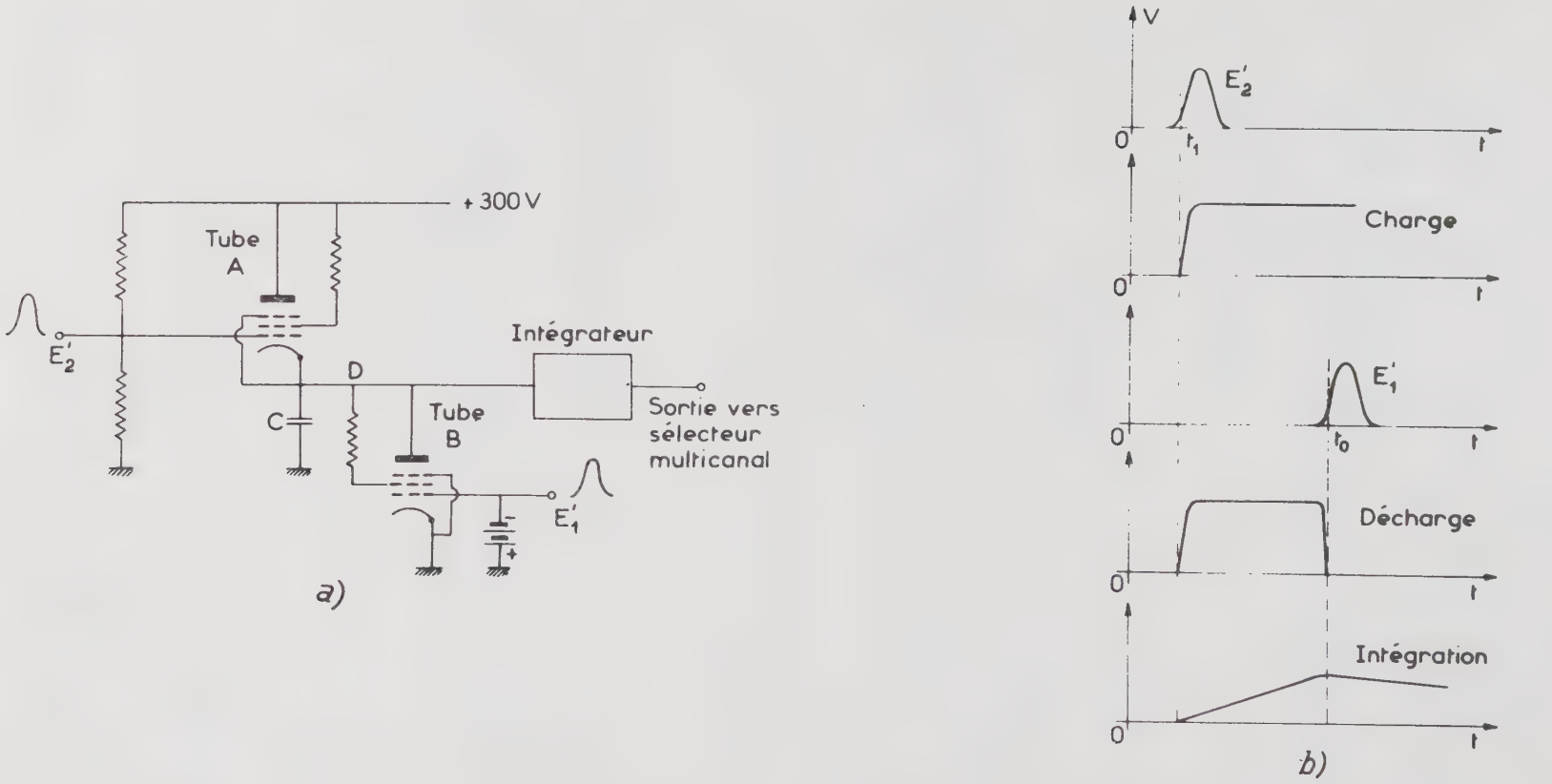


Figure 3

a) Schéma de principe du convertisseur temps-amplitude (d'après Pfeffer[53]).

b) Fonctionnement du convertisseur. Dans chaque cas, le potentiel au repos est choisi comme origine.

provenant du P.M. débloque le tube A à l'instant t_1 et la capacité C se charge à sa valeur maximum. Le tube A se bloque à nouveau après le passage du maximum de l'impulsion E_2'. L'impulsion E_1' est appliquée au tube B et décharge la capacité à l'instant t_o. Pour que les opérations de charge et de décharge se succèdent dans cet ordre, l'impulsion E_1' est retardée d'environ 400 nanosecondes (figure 2). On recueille donc au point D une impulsion de longueur égale à $t_o - t_1$ (figure 3b). L'intégration de cette impulsion fournit, à la sortie , une impulsion E_3 d'amplitude proportionnelle à $t_o - t_1$. Les impulsions E_3 sont analysées par un sélecteur d'amplitude multicanal. On obtient de cette façon, soit la courbe F(t) lorsque le P.M. est éclairé par l'éclair, soit la courbe L(t) du déclin de la luminescence.

V) EXPLOITATION DES RESULTATS DE MESURE

Les fonctions F(t) et L(t) sont reliées par le produit de composition (2.2) . Différents auteurs[58][59] ont étudié le problème du calcul des durées de vie à partir de F(t) et L(t). Nous distinguerons les méthodes directes[58], basées sur la relation (2.2), et les méthodes utilisant les moments des courbes[59].

1) Méthodes directes

On suppose que les courbes F(t) et L(t) sont normées à l'unité, c'est-à-dire :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(t)\ dt = \int_{-\infty}^{+\infty} L(t)\ dt = 1 \qquad (2.3)$$

Lorsque la décroissance de la luminescence est exponentielle, on a :

$$p(\theta) = \frac{1}{\tau}\ e^{-\theta/\tau} \qquad (2.4)$$

La généralisation au cas où la décroissance peut être représentée par une somme de plusieurs exponentielles ne présente pas de difficultés.

La relation (2.2) donne, en tenant compte de (2.4) :

$$\frac{d}{dt}\ \mathrm{Log}\left[L(t)\right] = -\ \frac{1}{\tau}\ \left[1\ -\ \frac{F(t)}{L(t)}\right]$$

Si la relation $F(t) << L(t)$ est satisfaite, la courbe de variation de Log $[L(t)]$ est sensiblement une droite de pente $-1/\tau$. Avec les sources lumineuses que nous utilisons, cette méthode de la pente est valable pour des durées de vie supérieures à 10 nanosecondes.

Newton[58] a suggéré une autre méthode. La relation (2.2) peut s'écrire avec (2.4) :

$$L(t) = \frac{1}{\tau}\ \int_{0}^{\infty} F(t-\theta)\ e^{-\frac{\theta}{\tau}}\ d\theta$$

On en déduit par dérivation :

$$\frac{dL(t)}{dt}\ = \frac{1}{\tau}\ \left[F(t)\ -\ L(t)\right] \qquad (2.6)$$

Cette dérivée est nulle pour F(t) = L(t). Le maximum de la courbe de luminescence L(t) est situé sur la partie descendante de la courbe F(t). Par intégration de la relation (2.6), on obtient :

$$\tau = \frac{\int_a^b \left[F(t) - L(t)\right] dt}{L(a) - L(b)}$$

La durée de vie τ se déduit donc simplement de la mesure de l'aire délimitée par les deux courbes F(t) et L(t) et deux droites verticales d'abscisses respectives a et b.

2) Méthodes des moments

Pour la détermination des durées de vie, on a souvent recours à des méthodes basées sur la détermination des moments des courbes F(t) et L(t). Les moments d'ordre k de F(t) et L(t) sont définis par les relations :

$$m_k\ [F(t)] = \int_{-\infty}^{+\infty} t^k\ F(t)\ dt$$

$$m_k\ [L(t)] = \int_{-\infty}^{+\infty} t^k\ L(t)\ dt$$

Les relations (2.2) et (2.3) permettent d'écrire :

$$m_k\ [L(t)] = \sum_{n=1}^{k} C_k^n\ m_{k-n}\ [F(t)]\ m_n\ [p(\theta)]$$

$$= \sum_{n=1}^{k} \frac{k!}{n!(k-n)!}\ m_{k-n}\ [F(t)]\, m_n\ [p(\theta)]$$

Bay[59a] a fait remarquer que le moment d'ordre 1 peut s'écrire :

$$m_1 \left[L(t)\right] = m_1 \left[F(t)\right] + m_1 \left[p(t)\right]$$

avec $p(t) = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}$ on obtient :

$$\tau = m_1 \left[L(t)\right] - m_1 \left[F(t)\right] \qquad (2.5)$$

La durée de vie peut donc être déterminée en mesurant le décalage du barycentre des courbes F(t) et L(t). D'autres méthodes, basées sur la considération des moments d'ordre deux et trois, ont été développées[59b,c].

B. LE CRYOSTAT ET LE MONTAGE OPTIQUE

La luminescence excitonique est surtout forte aux très basses températures et pratiquement inexistante à la température ambiante. Nous avons donc été amené à réaliser au laboratoire un cryostat métallique à fenêtres optiques planes permettant d'effectuer des mesures depuis la température de l'hélium liquide jusqu'à la température ambiante.

I) LE CRYOSTAT

1) Description

La figure 4 représente une vue en coupe du cryostat. Une enveloppe extérieure contenant de l'azote liquide assure le prérefroidissement de l'ensemble et l'isolation thermique du vase à hélium interne. Ce vase se termine par une chambre munie de deux fenêtres optiques planes dans laquelle est placé le cristal à étudier. L'étanchéité aux niveaux des vitres de la chambre est réalisée par des joints en téflon écrasés entre la vitre et une assise métallique soigneusement usinée. Un serrage efficace et uniforme est obtenu grâce à une bague extérieure en acier inoxydable qui s'appuie sur la vitre par l'intermédiaire d'un autre joint en téflon. Les coefficients de dilatation différents de l'acier inoxydable et des vis de fixation de la bague assurent un serrage d'autant plus efficace que la température est plus basse. Ce système a subi un grand nombre de refroidissements et de réchauffements successifs sans cesser de tenir parfaitement des vides élevés.

L'ébullition du liquide réfrigérant au niveau des

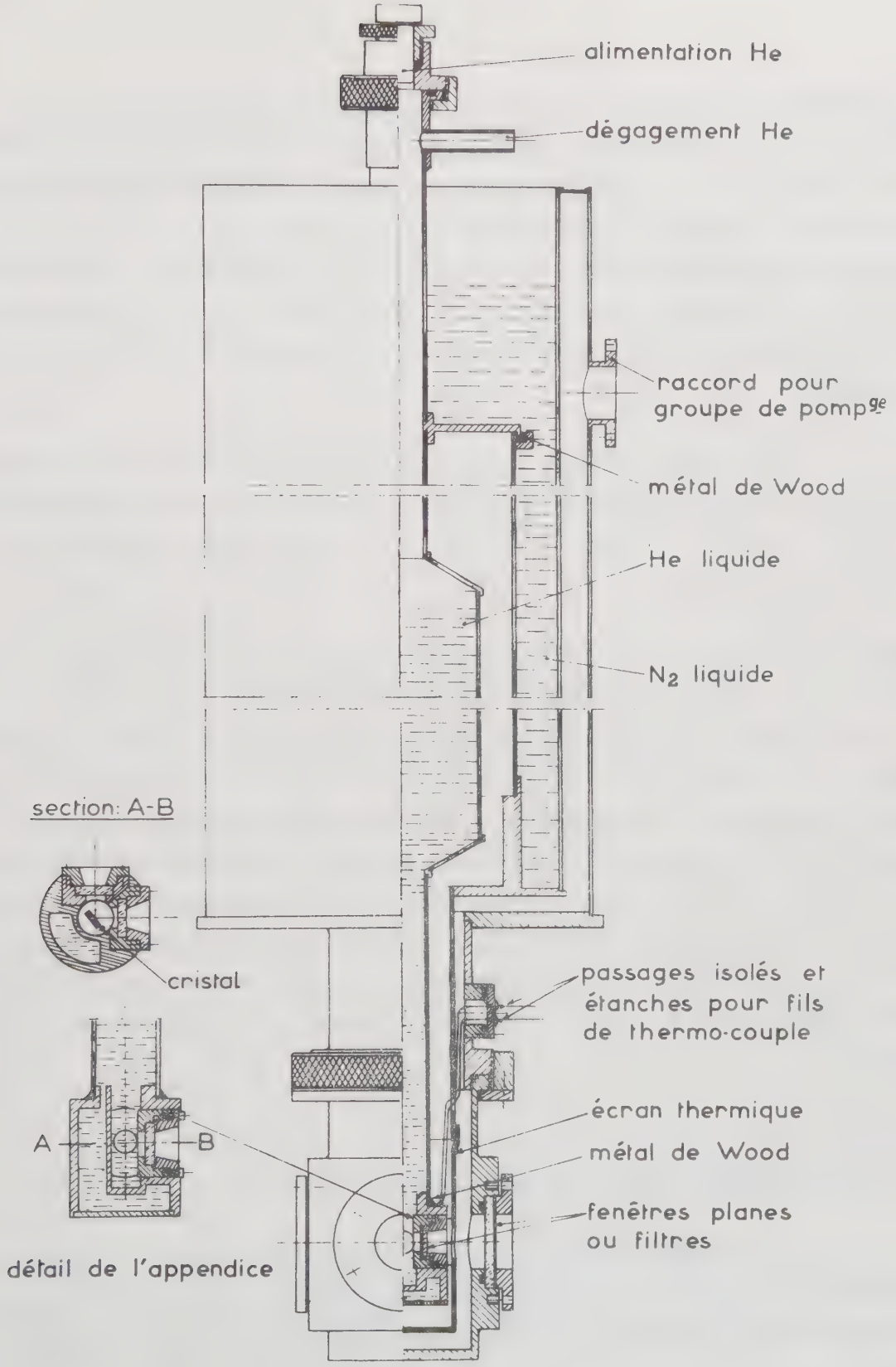


Figure 4

Vue en coupe du cryostat métallique.

fenêtres du cryostat entraîne l'apparition de bulles qui viennent perturber les mesures optiques. Pour remédier à cet inconvénient, la chambre où est placé le cristal est à double paroi. L'apport de chaleur vers la cavité interne de la chambre est ainsi très réduit. Cette disposition, très efficace à la température de l'azote liquide, n'évite cependant pas la formation de bulles dans l'hydrogène et l'hélium liquides.

La partie supérieure du vase interne se termine par un tube d'acier inoxydable à paroi très mince et refroidi par l'azote liquide du vase externe. Les pertes par conduction thermique le long du tube sont ainsi réduites au minimum. Le cristal est fixé dans la chambre, au niveau des fenêtres en quartz. Il plonge directement dans le liquide réfrigérant pour des expériences exécutées à température fixe. La chambre est entourée par un écran démontable en cuivre relié par un manchon également en cuivre au vase d'azote extérieur. L'enveloppe externe de la queue du cryostat est démontable pour faciliter l'accès aux fenêtres internes. La variation de la température est obtenue sans précautions spéciales, en laissant le cryostat se réchauffer à partir de la température de l'hélium liquide. La remontée de la température est suffisamment lente (10° à l'heure environ) pour ne pas perturber les mesures.

2) Détermination de la température

La température est mesurée au moyen d'un thermocouple dont l'une des branches est constituée par un fil de chromel et l'autre par un fil d'un alliage d'or et de fer dans la proportion de 0,03 % atomique. Sa sensibilité est de l'ordre

de 14 µV par degré Kelvin et varie relativement peu dans tout le domaine de température, depuis 1,5°K à 300°K. La soudure de mesure est fixée sur la paroi extérieure de la chambre à échantillon. Par suite de la très bonne conductibilité thermique de l'ensemble, la température ainsi mesurée est pratiquement celle à l'intérieur de la chambre. Nous avons vérifié que la différence entre la température indiquée par ce couple et celle régnant à l'intérieur de l'enceinte est inférieure à 0,3°. Le procédé de fixation de la soudure doit assurer un excellent contact thermique mais en même temps une très bonne isolation électrique pour éviter les forces électromotrices parasites.

II) DESCRIPTION DU MONTAGE OPTIQUE

1) L'excitation des spectres de luminescence

L'ensemble du montage optique est représenté sur la figure 5. Plusieurs sources lumineuses peuvent être utilisées selon les besoins. Pour les mesures de durées de vie, la luminescence du cristal est excitée par le flash S_1. La source S_3 est une lampe pointolite au mercure type HBO 107 Osram et l'image de la lampe est focalisée entre les électrodes du flash. Cette lampe est utilisée pour simuler le flash lors de la mise au point du montage optique. L'intensité du flash est en effet beaucoup trop faible pour permettre un réglage optique précis et commode.

Une lampe S_2 à vapeur de mercure haute pression, type SP 500 Philips, est utilisée pour l'excitation des spectres en continu et pour les mesures d'intensité. Un monochro-

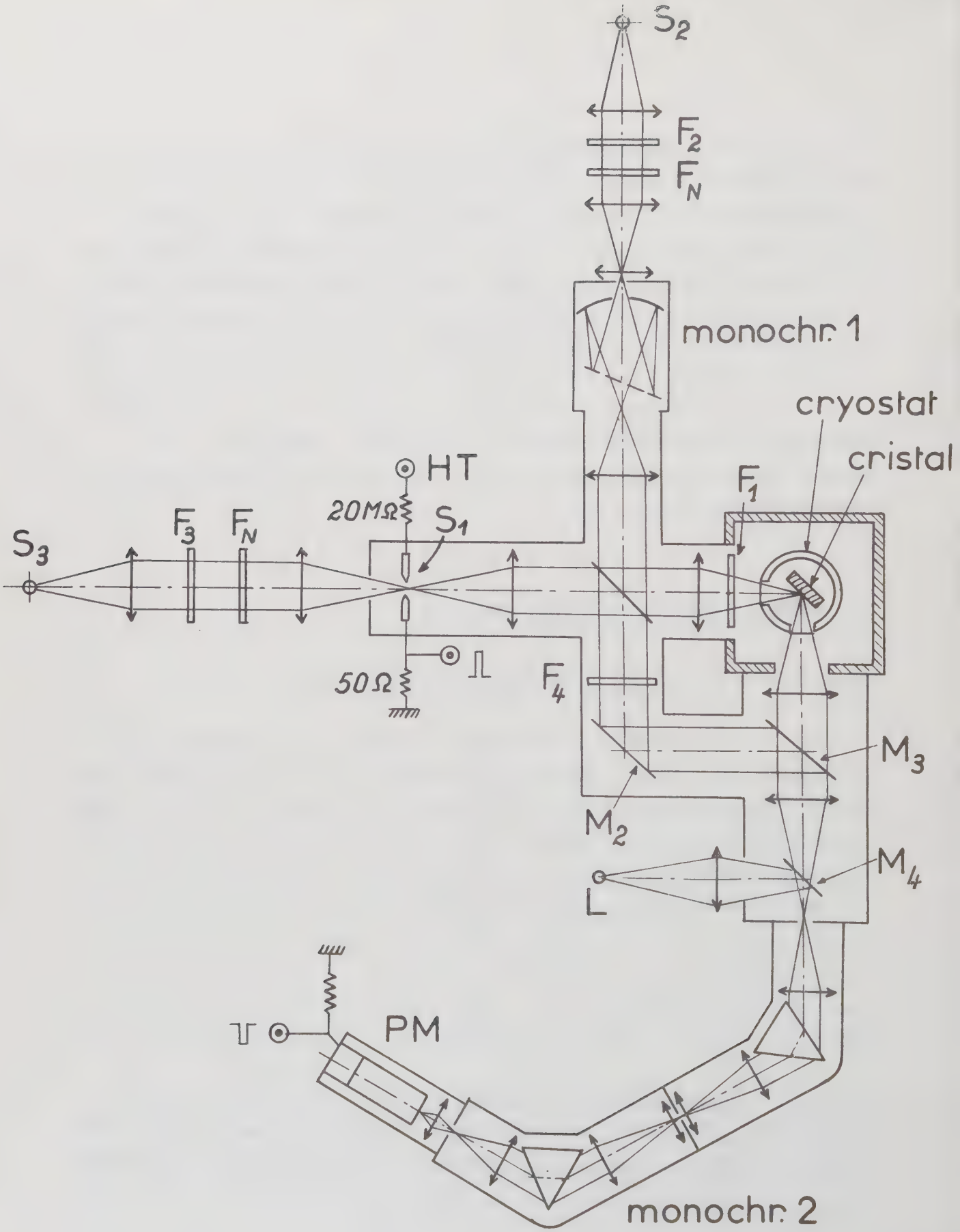


Fig. 5

Vue d'ensemble du montage optique

mateur (monochr. 1), associé au filtre F_1, sélectionne la bande d'excitation.

2) La détection de la luminescence

Un monochromateur double à prismes KIPP analyse le spectre de luminescence du cristal. Il contribue également à éliminer la lumière excitatrice. Sa dispersion est de 200 Å par millimètre dans le vert. Pour des mesures où une plus grande dispersion était nécessaire, nous avons utilisé un monochromateur SPEX de dispersion 10 Å par millimètre.

La luminescence est observée dans une direction perpendiculaire à celle du faisceau excitateur. L'orientation du cristal dans le cryostat est telle que la lumière réfléchie sur sa face antérieure ne parvienne pas sur la fente d'entrée du monochromateur. La lumière diffusée qui pourrait subsister est éliminée par des filtres et le monochromateur lui-même.

Les miroirs M_1, M_2 et M_3 permettent de renvoyer directement la lumière du flash sur la fente d'entrée du monochromateur en éliminant le cristal du circuit. On peut ainsi déterminer la forme de l'éclair du flash. Pour exciter le cristal par le flash, on escamote le miroir M_1.

Le photomultiplicateur de mesure des durées de vie est un 56 AVP/03 Radiotechnique. Il est caractérisé par un grand gain et un faible bruit. Le courant d'obscurité a encore pu être réduit par le refroidissement du P.M. à la température de l'azote liquide. Un P.M. 1P21 RCA (courbe de réponse S_4) ou un 6217 RCA (courbe de réponse S_{10}) remplace le 56 AVP pour la détection des spectres excités par la source continue S_2.

Troisième Partie

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS

A. ETUDE DU SPECTRE ET DES DUREES DE VIE DE LUMINESCENCE DU CHLORURE CUIVREUX

I) INTRODUCTION

Les propriétés optiques de l'exciton dans le chlorure cuivreux ont fait l'objet de nombreux travaux par Nikitine, Reiss et Ringeissen[6][7][60 à 63]. Les spectres ont pu être classés d'après leur intensité d'oscillateur parmi les spectres de première classe de la théorie d'Elliott[17]. Les effets des champs électriques et magnétiques[7][60][62] ont apporté des informations complémentaires sur la nature des transitions qui sont à l'origine des raies. Les spectres de photoconductivité ont également été étudiés en relation avec l'absorption excitonique[64].

De nombreux auteurs se sont par ailleurs intéressés aux propriétés excitoniques du chlorure cuivreux[8][9][65][66]. La structure de bande de CuCl a été calculée par Song[67]. La courbure de la bande de valence est très faible et il en résulte une masse effective m_t du trou élevée, de l'ordre de 15 m_o à 20 m_o (m_o désigne la masse de l'électron au repos). La courbure de la bande de conductibilité est beaucoup plus forte et on a pour la masse effective de l'électron $m_e \simeq 0,4\ m_o$.

Nikitine et Ringeissen[68] ont pu déterminer expérimentalement les masses effectives de l'électron et du trou, d'après les positions des raies d'absorption de la série excitonique. Cette série n'est pas hydrogénoïde à cause du potentiel d'interaction non coulombien entre l'électron et le trou. Ce potentiel a été calculé par Haken[18] et Ringeissen l'a utilisé pour déterminer les masses effectives. Les valeurs ainsi obtenues sont en bon accord avec les résultats théoriques de Song. Dans ce qui va suivre, nous nous intéresserons plus particulièrement aux durées de vie des raies du spectre de luminescence de CuCl.

II) PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES ET PREPARATION

Le chlorure cuivreux cristallise dans le système cubique et son réseau est du type blende. Son paramètre de maille est de 5,40 Å et le nombre d'atomes de chlore de $2{,}54.10^{22}$ par cm^3. Les cristaux utilisés dans nos mesures ont été préparés et purifiés par fusion de zone. Ils sont parfaitement transparents et se conservent facilement à l'abri de l'humidité.

III) LE SPECTRE DE LUMINESCENCE DE CuCl EVOLUTION DU SPECTRE AVEC LA TEMPERATURE

La figure 6 représente le spectre de luminescence de CuCl aux températures de 9°K, 50°K et 82°K. Les raies ou groupes de raies d'émission ont été appelés ν_o, ν_1, ν_2 et ν_3 par Nikitine et Ringeissen. Les longueurs d'onde des principales raies et bandes observées avec nos échantillons, aux températures de 4,2°K et 77°K, sont rassemblées dans le tableau II.

Les énergies en cm^{-1} et en eV y sont également indiquées.

La raie ν_o est une raie d'émission de résonance correspondant à la raie d'absorption n = 1 de la série excitonique fine. Elle présente, dans tout le domaine de température, un minimum d'intensité dont la position coïncide avec celle de la raie d'absorption. Ce minimum est attribué au renversement de la raie[60]. L'intensité de la raie d'émission ν_o augmente jusque vers 80°K pour diminuer ensuite.

Le groupe de raies ν_1 est uniquement visible aux basses températures et l'intensité des raies est très variable d'un échantillon à l'autre. Une des raies du groupe, située à 25814 cm^{-1}, se renforce dans un champ magnétique, en émission[60] et en absorption[62].

Le groupe de raies ν_2 est le plus intense du spectre aux basses températures, mais son intensité diminue rapidement lorsque la température s'élève et il a pratiquement disparu vers 77°K. La différence d'énergie entre la raie principale du groupe et la raie de l'exciton libre ν_o est de 210 cm^{-1}, ce qui correspond à l'énergie du phonon optique longitudinal LO du cristal. Comme l'ont fait remarquer Nikitine et Ringeissen[61], cette raie pourrait s'interpréter par une recombinaison d'un exciton avec émission d'un phonon LO. La raie qui correspondrait à la recombinaison d'un exciton avec émission d'un phonon transverse TO a également été observée. Ueta et Goto[65][66] ont observé une raie d'absorption dont la position coïncide avec celle de la raie d'émission principale du groupe et ils ont conclu que cette raie était due à l'annihilation d'un complexe excitonique. Ringeissen a également observé la raie d'absorption correspondante et nous avons pu montrer que les deux interprétations sont compatibles[68][69]. La raie d'émission principale résulte de la superposition d'une raie large

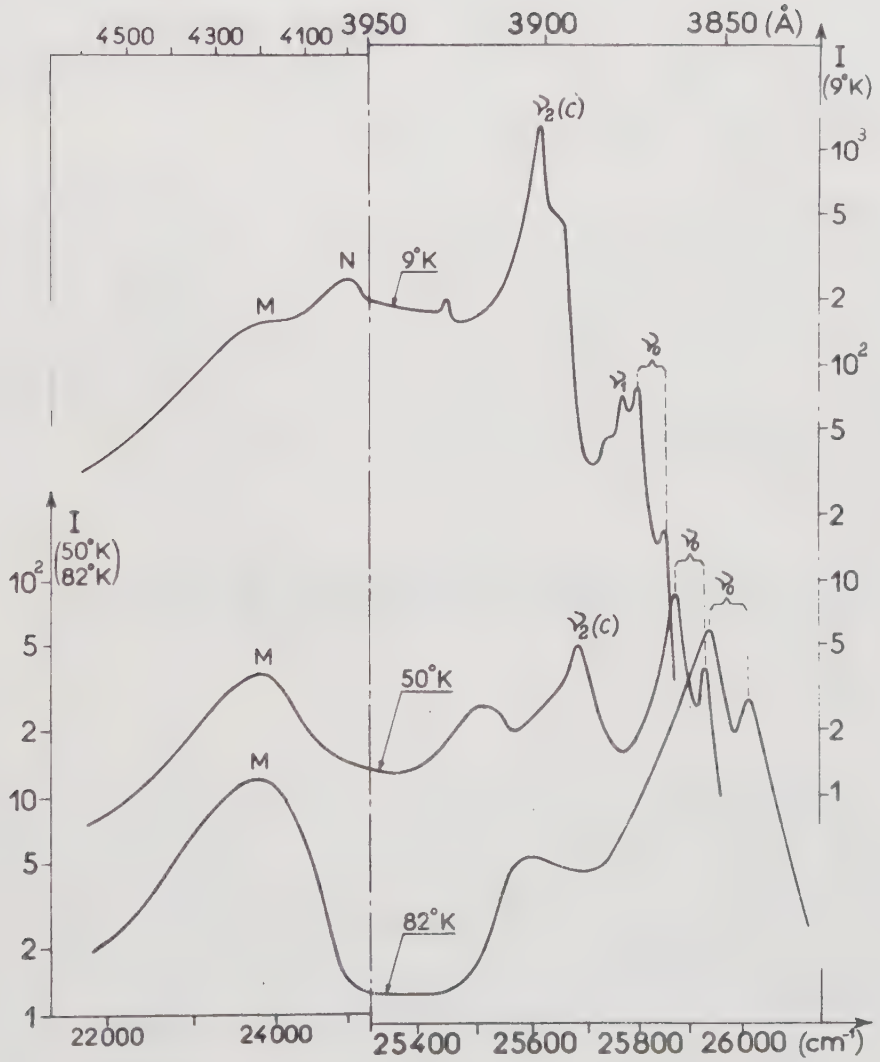


Figure 6

Spectre de luminescence de CuCl à différentes températures. Pour la clarté de la figure, deux échelles différentes sont utilisées en abscisse.

(raie avec émission de phonons LO et TO) et d'une raie fine qui serait due à la recombinaison de l'exciton piégé. Nous désignerons par la suite cette composante par $\nu_2(C)$. Nikitine a montré que $\nu_2(C)$ est probablement due à la recombinaison d'un exciton piégé sur un centre donneur neutre[51]. Dans tous nos échantillons, $\nu_2(C)$ était beaucoup plus intense que la composante large due aux phonons.

En plus de ce spectre de raies, on observe, vers les petites énergies, deux bandes de luminescence larges situées, à 4,2°K, vers 3995 Å (bande N) et 4200 Å (bande M). La bande M s'étale dans une grande partie du spectre et se superpose en particulier à la raie $\nu_2(C)$. La bande N disparaît très rapidement quand la température s'élève.

IV) LES DUREES DE VIE DE LA LUMINESCENCE DE CuCl

1) Raie $\nu_2(C)$

Le résultat de mesure de la durée de vie de cette raie est représenté sur la figure 7. Avec les échantillons que nous avons étudiés, la composante de la raie due à l'exciton piégé était beaucoup plus intense que les composantes dues à l'émission avec création de phonons à partir de la raie ν_o. Nous avons centré le monochromateur sur le maximum de cette composante d'exciton piégé, avec une bande passante de l'ordre de 1,5 Å. Si on suppose que la loi de déclin est exponentielle, on peut, à 4,2°K, déterminer une première composante très rapide de constante de temps $\tau_1 = (0,45 \pm 0,1)10^{-9}$ sec. Cette valeur est à la limite des possibilités de l'appareillage de mesure, mais elle a néanmoins pu être mesurée avec une bonne précision, grâce à la forte intensité de la raie et à un

T		ν_o			ν_1		ν_2(C)	N	M
		max.	min.	max.					
4,2°K	Å	3863,1	3865,0	3871,0	3875,1	3878,4	3897,9	3995,0	4200,0
	cm^{-1}	25886	25873	25833	25806	25784	25655	25030	23810
	eV	3,209	3,207	3,202	3,199	3,196	3,180	3,103	2,951
77°K	Å	3846,1	3845,9	3851,8					≈4195
	cm^{-1}	26031	26002	25962					23840
	eV	3,227	3,223	3,218					2,977

TABLEAU II

Les principales raies et bandes d'émission de CuCl.

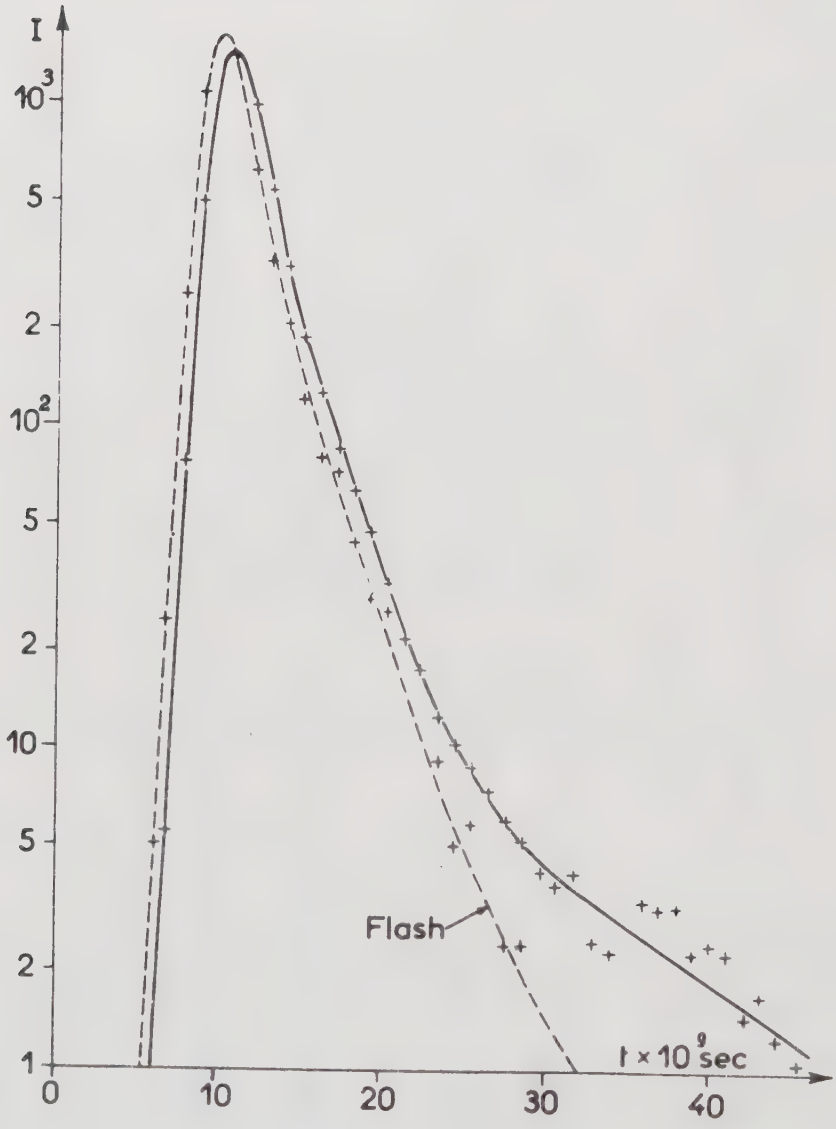


Figure 7

Déclin de la raie de luminescence excitonique $\nu_2(C)$ de CuCl à 4,2°K.

grand nombre de mesures alternées de la luminescence et du flash. Une deuxième composante de faible intensité et beaucoup plus lente, de constante de temps $\tau_2 = 12,5.10^{-9}$ sec., peut être mise en évidence. Cette valeur est comparable à celle mesurée pour la bande M et doit probablement être attribuée à la contribution de cette bande qui s'étale dans une grande partie du spectre. La composante rapide τ_1 serait due à l'annihilation de l'exciton piégé.

2) Raie ν_o

Il est très difficile de conclure au sujet de la durée de vie de la raie ν_o à 4,2°K. Cette situation est due d'une part à la faible intensité de la raie et d'autre part au recouvrement partiel des raies ν_2(C) et ν_o. A 77°K, où la raie ν_o subsiste seule, la durée de vie mesurée est de l'ordre de 10^{-9} sec.

3) Bandes M et N

Les courbes de déclin des bandes de luminescence M et N sont représentées sur les figures 8 et 9. La décroissance de la bande M en fonction du temps est bien représentée par la formule :

$$I = I_o(T) \left[e^{-t/\tau_1} + a\, e^{-t/\tau_2} \right] \qquad (3.1)$$

Les valeurs des constantes de temps et du coefficient "a" sont données par le tableau III.

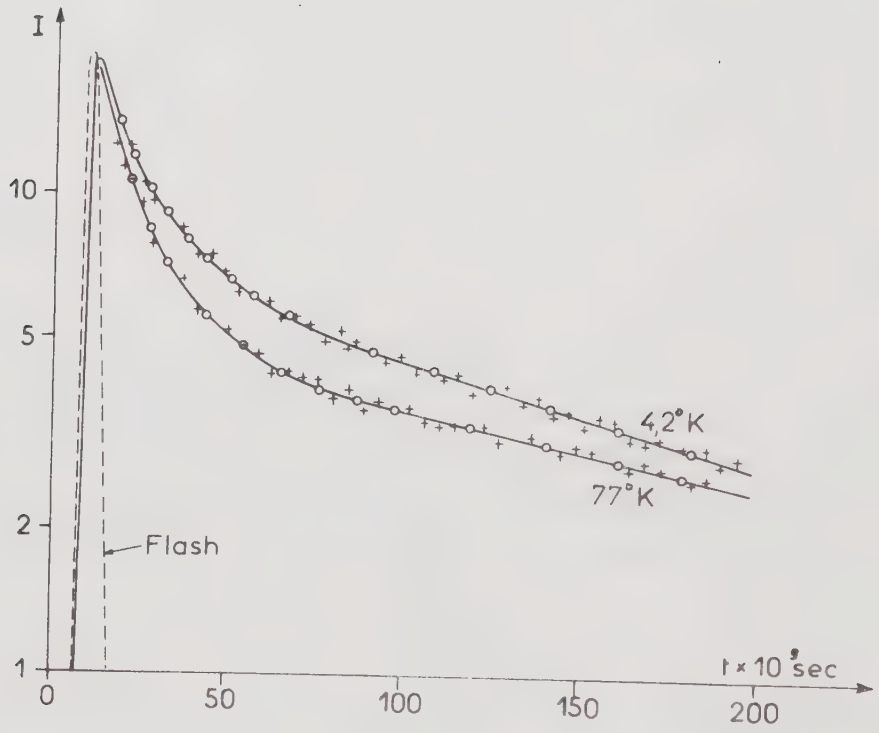


Figure 8

Déclin de la bande de luminescence M de CuCl à 4,2°K et 77°K.

\+ points expérimentaux

° points calculés

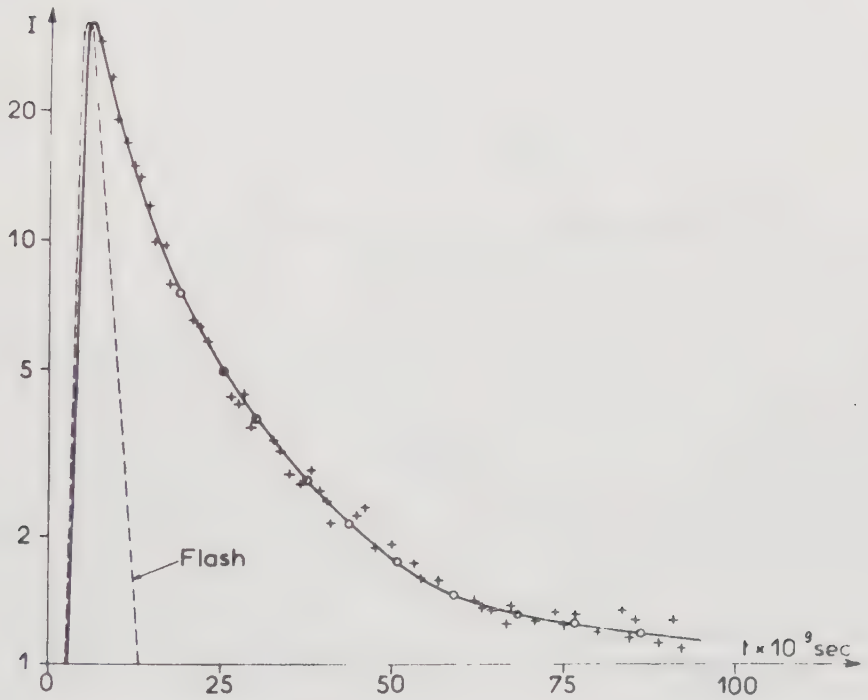


Figure 9

Déclin de la bande de luminescence N
de CuCl à 4,2°K

+ points expérimentaux

° points calculés

T	a	$\tau_1 . 10^9$ s.	$\tau_2 . 10^9$ s.
4,2°K	1	185±15	14±2
77°K	1,95	260±20	14±2

TABLEAU III

Durées de vie de la bande de luminescence M.

$I_o(T)$ est un coefficient qui dépend de la température. L'origine des temps adoptée pour le calcul de la loi de déclin (3.1) a été choisie 5,5 nanosecondes après le maximum du flash. Dans ces conditions, l'erreur due à la traînée de l'éclair du flash est négligeable. L'analyse de la courbe de déclin de la bande N est plus délicate. A 4,2°K, on peut mettre en évidence trois composantes, de constantes de temps respectives $(4\pm1)10^{-9}$, $(11\pm2)10^{-9}$ et $(175\pm15)10^{-9}$ seconde. Les deux dernières composantes sont probablement à attribuer à la bande M qui se superpose à la bande N. La durée de vie relative à la bande N elle-même serait donc de l'ordre de 4.10^{-9} seconde.

V) DISCUSSION DES RESULTATS DE MESURE

1) Recombinaison radiative

La raie $\nu_2(C)$ est en résonance avec la raie d'absorption correspondante. Si nous admettons que la dégénérescence

du niveau initial est la même que celle du niveau final, la durée de vie relative à la recombinaison radiative spontanée du complexe peut être calculée par l'expression (1.42) :

$$\frac{1}{\tau_r} = 0,6667\ \nu'^2\ n_o f_{\bar{c}}$$

avec $\nu' = 25650\ cm^{-1}$ et $n_o = 2,4$, on obtient :

$$\tau_r = \frac{9,49.10^{-10}}{f_{\bar{c}}} \qquad (3.2)$$

La raie d'absorption correspondant à $\nu_2(C)$ est en général très faible et située au voisinage de la raie d'absorption très intense $\nu_o = 25870\ cm^{-1}$ de l'exciton libre. Le coefficient d'absorption est de ce fait très difficile à mesurer dans la raie $\nu_2(C)$. Le calcul du facteur f nécessite par ailleurs la connaissance du nombre N de centres donneurs par cm^3. Si on admet une concentration de centres donneurs égale à $N = 10^{18}\ cm^{-3}$ l'intensité d'oscillateur est, d'après une évaluation due à Ringeissen, de l'ordre de 10^{-3}. La formule (3.2) donne alors une durée de vie $\tau_r = 10^{-6}$ seconde.

Pour qu'une durée de vie de 10^{-9} seconde puisse être obtenue, l'intensité d'oscillateur de la transition doit être de l'ordre de l'unité. Une telle valeur n'est guère plausible et il faut, pour expliquer les résultats expérimentaux, faire intervenir des mécanismes de recombinaison autres que l'émission spontanée.

2) Annihilation non radiative du complexe excitonique

Il est commode, pour la suite de l'exposé, d'introduire un coefficient α qui traduit l'importance de la

désintégration non radiative par rapport à l'annihilation radiative du complexe.

Ce coefficient sera défini par :

$$p_{nr} = \alpha\, p_r \qquad (3.3)$$

où p_r est la probabilité d'émission spontanée et p_{nr} la somme de toutes les probabilités de transition non radiatives, autres que l'émission radiative spontanée. La durée de vie mesurée est alors donnée par :

$$\tau = \frac{\tau_r}{1+\alpha} \qquad (3.4)$$

Parmi les divers mécanismes d'annihilation non radiative, la dissociation thermique du complexe et les transitions radiatives à d'autres fréquences peuvent jouer un certain rôle. Cependant, à la température de l'hélium liquide, la dissociation thermique est négligeable. Les raies satellites avec émission de phonons à partir de la raie $\nu_2(C)$ sont d'intensité négligeable par rapport à l'intensité de la raie $\nu_2(C)$ elle-même. Ces deux mécanismes ne contribuent donc pas à diminuer la durée de vie de manière appréciable.

Il reste à considérer l'auto-ionisation du complexe dans le cadre de la théorie proposée par Khas[52]. Comme nous l'avons déjà signalé, les fonctions d'onde simples utilisées par Khas conduisent à un complexe instable et sont, par conséquent, impropres au calcul de la probabilité de transition de l'effet Auger. Une fonction d'onde plus précise du complexe n'est pas connue. Des études théoriques en vue d'un calcul plus rigoureux sont encore en cours, mais la résolution satisfaisante de ce problème risque d'être longue et délicate.

On peut tenter d'obtenir un ordre de grandeur du coefficient α en utilisant l'analogie entre le problème de l'auto-ionisation du complexe excitonique et celui du calcul du coefficient de conversion interne en physique nucléaire[70]. Nelson et collaborateurs ont mis cette analogie à profit pour expliquer leurs résultats expérimentaux sur GaP[22].

En physique nucléaire, l'énergie de la transition γ du noyau peut être transférée par interaction électrostatique aux électrons des couches profondes de l'atome. Dans le cas d'une ionisation en couche K, le coefficient α s'écrit dans l'approximation dipolaire :

$$\alpha = \frac{8}{a_o^4 \kappa^3 k} \qquad (3.5)$$

a_o est le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène, $\vec{k}$ le vecteur d'onde de l'électron éjecté et $\vec{\kappa}$ le vecteur d'onde du rayonnement émis par la transition. Cette formule a été établie en admettant que l'énergie du photon γ est très supérieure à l'énergie d'ionisation en couche K.

Pour transposer cette formule au complexe excitonique, on pose :

$$a_o = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{m_e e^2} \; ; \; \kappa = \frac{\omega n_o}{c} \; ; \; k \simeq \left[\frac{2 m_e \omega}{\hbar} \right]^{1/2}$$

Il faut en plus introduire un coefficient 1/2 pour tenir compte de la présence d'un seul électron susceptible d'être éjecté.

Le coefficient α s'écrit alors :

$$\alpha = \left(\frac{\sqrt{2}\, c\, m_e}{\varepsilon}\right)^3 \left(\frac{1}{\hbar\omega}\right)^{7/2} \left(\frac{e^2}{\hbar}\right)^4 \frac{m_e}{n_o^3\, \varepsilon} \qquad (3.6)$$

Avec $m_e = 0{,}4\ m_o$, $\varepsilon = 7{,}43$, $n_o = 2{,}4$ et $\omega = 4{,}83.10^{15}$ on obtient $\alpha \simeq 1{,}3.10^4$. L'annihilation par effet Auger du complexe serait donc un mécanisme d'une grande efficacité et la valeur numérique de α pourrait expliquer les très faibles durées de vie mesurées. Cependant, l'accord doit être considéré comme quelque peu fortuit, car les hypothèses qui sont à la base du calcul en physique nucléaire ne sont plus tout à fait vérifiées dans le cas du corps solide. La relation (3.5) n'est valable que si $a_o >> \frac{2\pi}{k}$. Cette condition est bien remplie pour une transition nucléaire, mais pour un cristal, on a en général $a_o \approx k$. D'autre part, les fonctions d'onde qui ont servi à établir (3.5) ne sont certainement pas très bien appropriées au cas du cristal. En conclusion, on peut dire que l'auto-ionisation joue certainement un rôle dans l'annihilation du complexe, mais son importance reste à préciser quantitativement.

Remarque :

La variation de la position spectrale des raies de luminescence de CuCl en fonction de la température a été étudiée en collaboration avec Raga, Mysyrowicz et Grun[69]. Ces raies se déplacent vers les grandes énergies lorsque la température augmente. Ce résultat, assez surprenant si on le compare au comportement d'autres composés (en particulier PbI_2 qui sera étudié plus loin), est présenté dans la thèse de Mysyrowicz.

B. ETUDE DU SPECTRE ET DES DUREES DE VIE DE LA LUMINESCENCE EXCITONIQUE DE L'IODURE DE PLOMB

I) INTRODUCTION

Les spectres d'absorption, de réflexion et de luminescence de monocristaux d'iodure de plomb PbI_2 ont été étudiés aux basses températures par Nikitine et collaborateurs, en relation avec la formation et l'annihilation d'excitons (13)(14)(71 à 75). Ils ont montré que les spectres pouvaient s'interpréter qualitativement par la théorie d'Elliott[17]. Certaines particularités du spectre de photoconductibilité s'interprètent également par des mécanismes qui font intervenir l'exciton[76]. De nombreux auteurs se sont par ailleurs intéressés aux propriétés optiques de PbI_2 (77 à 83). Sa structure lamellaire en fait un composé très anisotrope et Tubbs [82] a comparé ses résultats expérimentaux avec la théorie de Ralph[84]. Cette théorie envisage l'exciton dans un milieu d'anisotropie extrême, où la masse effective de l'exciton est supposée infinie dans la direction de l'axe optique. L'accord de la théorie avec les résultats de Tubbs n'est pas très satisfaisant.

A partir de leurs mesures de la constante diélectrique et de l'indice de réfraction, Ducan et Henisch[85] ont conclu que PbI_2 présente le caractère d'un composé très peu ionique. Dans ce travail, nous nous sommes plus spécialement intéressés au spectre de luminescence de PbI_2. La position spectrale des raies, leur intensité et leur durée de vie ont été étudiées en fonction de la température.

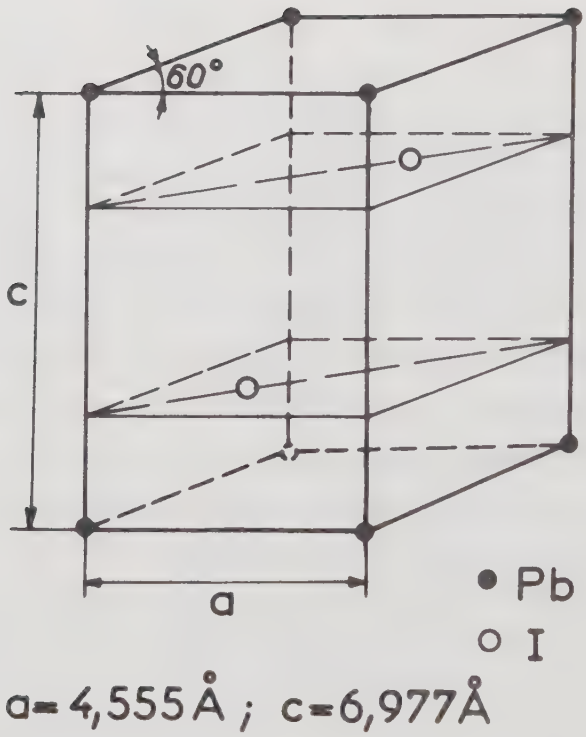


Fig. 10

La cellule unité d'un cristal de PbI_2. La distance entre les plans Pb et I est de 1,849 Å et celle entre les plans I voisins de 2,278 Å.

II) PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES ET PREPARATION DES ECHANTILLONS

L'iodure de plomb cristallise dans le système hexagonal et est isomorphe de l'iodure de cadmium. Les paramètres de la maille élémentaire (figure 10) ont pour valeurs[86] :

$$a = 4{,}555 \text{ Å}$$
$$b = 6{,}977 \text{ Å}$$

Les atomes de plomb et d'iode sont disposés dans des plans différents perpendiculaires à l'axe optique. Ces plans se superposent selon la succession : I-Pb-I-I-Pb. La distance entre les plans I-Pb est de 1,849 Å. Il en résulte que la distance entre un atome d'iode et un atome de plomb voisin est de 3,215 Å. Les forces de Van der Waals entre les plans d'atomes d'iode sont responsables du clivage aisé dans une direction perpendiculaire à l'axe optique.

De gros monocristaux de PbI_2 ont été préparés et purifiés par fusion de zone. La très bonne surface perpendiculaire à l'axe optique présentée par les échantillons est due à la grande facilité de clivage dans cette direction. Des échantillons avec une surface parallèle à l'axe de bonne qualité optique n'ont pas pu être obtenus à cause de la friabilité et de la structure lamellaire de PbI_2.

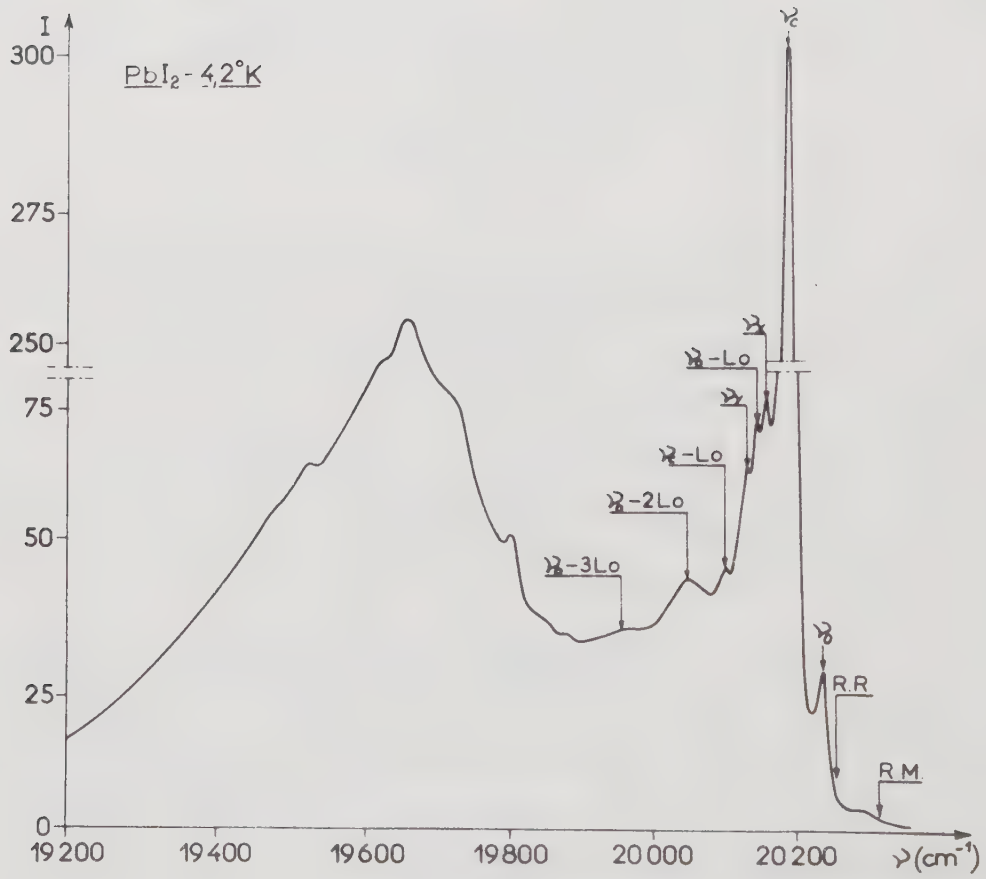


Figure 11

Spectre de luminescence de PbI_2 à 4,2°K

III) RESULTATS EXPERIMENTAUX

1) Le spectre de luminescence de PbI_2 en fonction de la température

a) Le spectre de luminescence à 4,2°K

La figure 11 représente le spectre de luminescence de PbI_2 à la température de l'hélium liquide. Vers les grandes énergies, on observe une première raie faible (raie ν_o) à 4941 Å (20238 cm^{-1}). Cette raie est suivie, du côté des petites énergies, d'une raie très intense ν_c à 4952,5Å(20192 cm^{-1}). En plus de ce spectre de raies principales, on observe plusieurs raies de faible intensité à 4962 Å (20155 cm^{-1}), 4964,5 Å (20143 cm^{-1}), 4969,3 Å (20123 cm^{-1}), 4976 Å (20096cm^{-1}), 4990,5 Å (20038 cm^{-1}) et 5015 Å (19940 cm^{-1}). Les positions des rayons restants (RR) et des rayons manquants (RM) des spectres de réflexion sont indiquées par des flèches sur la figure 11. Les principales raies, avec les dénominations qui leur ont été attribuées (nous justifierons ces dénominations plus loin) sont rassemblées dans le tableau IV.

Une bande large et intense occupe la partie du spectre entre 5050 Å et 5200 Å. Cette bande présente une structure complexe qui résulte de la superposition de nombreuses composantes imparfaitement résolues. Les principales anomalies d'émission sont situées à 5050,5 Å (19800 cm^{-1}), 5071,5 Å (19718 cm^{-1}), 5087 Å (19656 cm^{-1}), 5099 Å (19612 cm^{-1}), 5125,5 Å (19510 cm^{-1}) et 5139 Å (19459 cm^{-1}). Les intensités relatives peuvent se modifier d'un échantillon à l'autre. Dans le cas de l'échantillon dont le spectre est représenté sur la figure 11, le maximum de la bande se situe à 5087,5 Å.

Raies	λ (Å)	E (eV)	$\nu'(cm^{-1})$	$\Delta\nu'(cm^{-1})$
RM	4922	2,5185	20317	
RR	4937	2,5152	20253	
ν_o	4941	2,5088	20238	
ν_c	4952,5	2,5030	20192	95
ν_x	4962	2,4985	20155	
ν_o-LO	4964,5	2,4970	20143	94
ν_y	4969,3	2,4945	20123	
ν_c-LO	4976	2,4914	20098	105
ν_o-2LO	4990,5	2,4840	20038	
ν_o-3LO	5015	2,4718	19940	102

TABLEAU IV

Raies d'émission et anomalies de réflexion d'un monocristal de PbI_2.

b) Evolution du spectre de luminescence avec la température

La figure 12 représente le spectre de luminescence de PbI_2 aux températures de 6°K, 32°K, 50°K et 91°K. Seule la partie du spectre qui se situe autour des raies principales a été représentée. Vers 10°K, la plupart des raies faibles ont pratiquement disparu et seules les raies ν_c et ν_c subsistent. La raie ν_c disparaît à son tour vers 45°K malgré son intensité dominante à 4,2°K et seule la raie ν_o est encore présente dans le spectre à partir de cette température. Aucune luminescence ne peut être détectée au-dessus de 200°K. L'évolution de la bande de luminescence large en fonction de la température sera décrite plus loin.

2) Variation de l'intensité des raies de luminescence avec la température

a) Raies principales

L'intensité de la raie ν_c diminue très rapidement quand la température s'élève et elle a pratiquement disparu vers 45°K. L'intensité de la raie ν_o augmente au contraire très légèrement jusqu'à 16°K pour diminuer ensuite. La variation du logarithme de l'intensité lumineuse mesurée, en fonction de l'inverse de la température absolue T, est représentée sur la figure 13. Pour pouvoir exploiter cette courbe, il est nécessaire de connaître la loi de variation théorique de l'intensité I de la luminescence en fonction de la température.

Pour situer le problème, considérons à titre d'exemple le cas d'un centre donneur placé, dans l'échelle des énergies, à la distance E_d en-dessous de la bande de conductibilité.

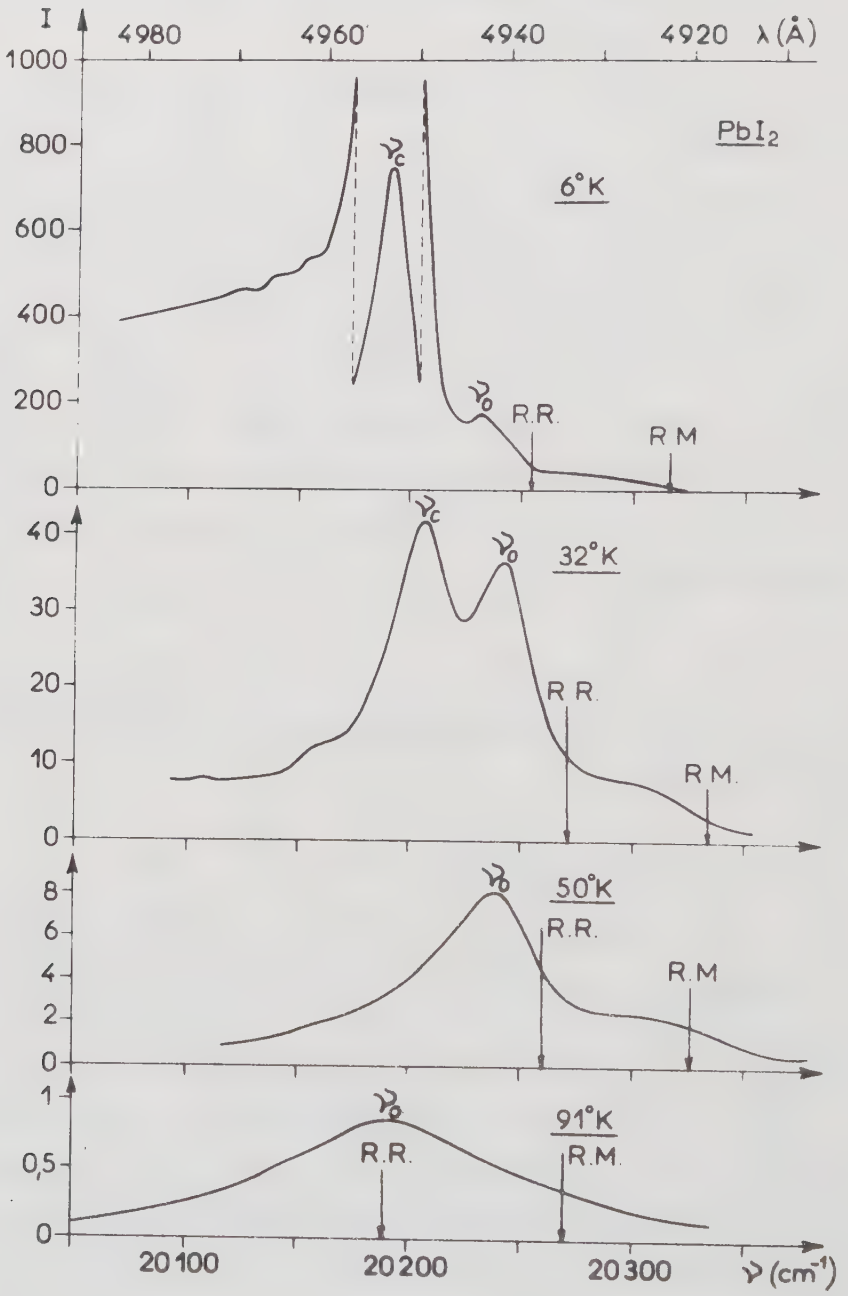


Figure 12

Le spectre de luminescence de PbI_2 à différentes températures. Les positions des rayons restant et manquant sont indiquées par des flèches.

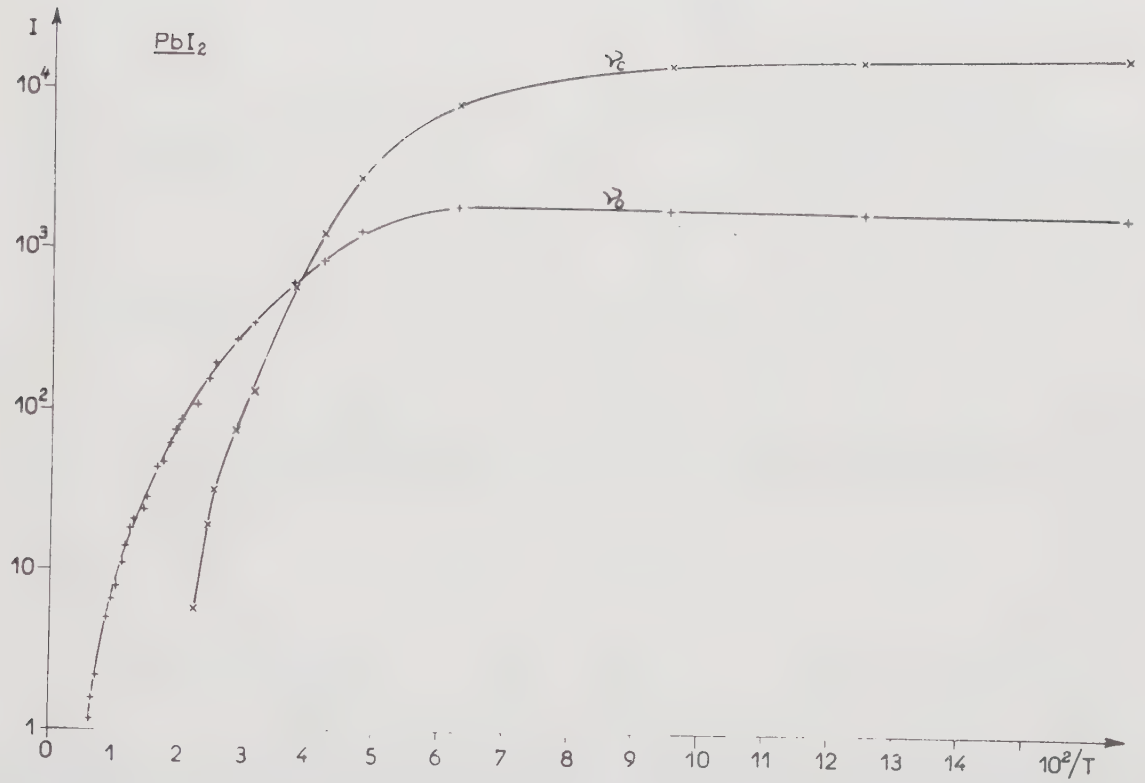


Figure 13

Variation de l'intensité des raies ν_o et ν_c de PbI_2 avec la température.

Soit p_r la probabilité de transition radiative (supposée indépendante de la température) et p_{nr} la probabilité de transition non radiative due à l'activation thermique des centres. L'intensité I obéit alors à la loi :

$$I = I_o \frac{p_r}{p_r + p_{nr}} \qquad (3.7)$$

Schön et Klasens[87][89] ont admis que p_{nr} est proportionnel à e^{-W/k_oT} où $W = E_d$ est l'énergie d'activation thermique du centre. Dans ces conditions (3.7) s'écrit :

$$I = I_o \frac{1}{1+C\, e^{-E_d/k_oT}} \qquad (3.8)$$

Aux températures $k_oT >> W$, on obtient

$$I \alpha e^{E_d/k_oT}$$

$$\text{Log } I = \frac{E_d}{k_oT} + C^{te} \qquad (3.9)$$

La théorie précédente néglige la transition inverse qui correspond au remplissage des centres sous l'action de la température. Rébane[90] a montré qu'il faut prendre $W = \frac{E_d}{2}$ pour obtenir une meilleure approximation de la variation de l'intensité avec la température. Les relations (3.8) et (3.9) s'écrivent dans ces conditions :

$$I = I_o \frac{1}{1+C\, e^{-E_d/2k_oT}} \qquad (3.10)$$

$$\text{Log } I = \frac{E_d}{2k_oT} + C^{te} \qquad (3.11)$$

Si nous admettons que ces lois restent valables sous cette dernière forme pour l'exciton libre, la profondeur E_d du centre donneur doit être remplacée par l'énergie d'ionisation E_{exc} de l'exciton. La mesure de la pente de la partie rectiligne de la courbe donne dans ces conditions E_{exc} = 0,08 eV (640 cm^{-1}). L'erreur due à la théorie très simplifiée utilisée ici est certainement appréciable, mais le résultat obtenu est néanmoins en accord satisfaisant avec la valeur 0,062 eV (506 cm^{-1}) que Nikitine et collaborateurs ont déduite de l'étude de la série excitonique[14]. Gorban et Kosarev[81], en utilisant la formule (3.11), ont obtenu la valeur 0,096 eV. Ces résultats sont par contre en contradiction avec la valeur 0,6 eV trouvée par Tubbs[80].

Pour la raie de l'exciton capté, on ne peut pas formuler de conclusions, car l'intensité de la raie est mesurable dans un domaine de température trop restreint (entre 4,2°K et ≃ 40°K).

b) Bande

Le recouvrement des diverses composantes de la bande de luminescence large ne permet pas de tracer séparément la variation de l'intensité de chacune d'entre elles en fonction de la température. La figure 14 représente la variation de l'intensité globale de toute la bande. Cette courbe présente néanmoins de l'intérêt, car l'analyse de l'évolution du spectre avec la température montre que toutes les composantes, sauf une que nous appellerons M_2, ont pratiquement disparu vers 80°K. De la partie sensiblement rectiligne de la courbe aux hautes températures, on déduit une énergie d'activation W = 0,06 eV (484 cm^{-1}) pour le centre responsable de l'émission de la bande M_2.

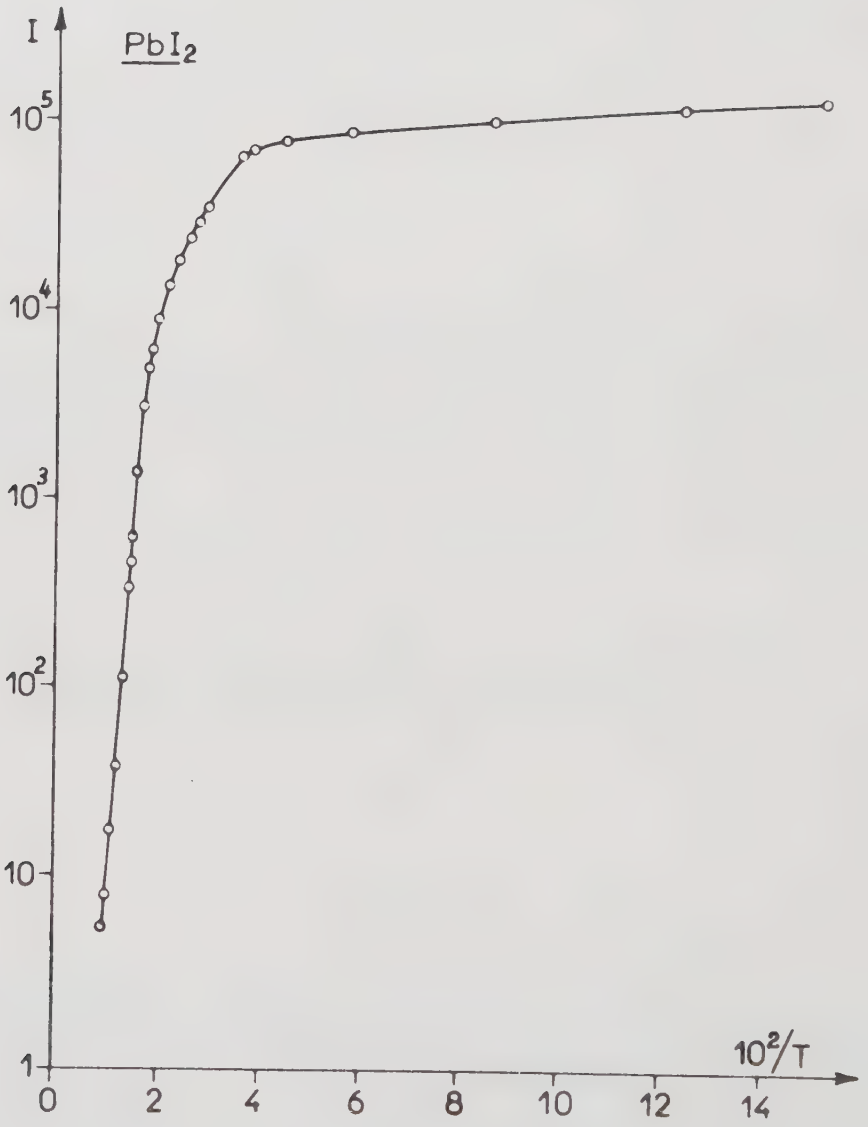


Figure 14

Variation de l'intensité globale de la bande de luminescence large de PbI_2 avec la température.

Deux possibilités peuvent alors être envisagées. La composante M_2 peut être due à une recombinaison radiative entre un centre donneur (ou accepteur) et la bande de valence (ou de conductibilité). La profondeur du centre est, dans ce cas, de E_d (ou E_a) = 0,12 eV (968 cm^{-1}).

La transition peut aussi être du type donneur accepteur associés. Dans ce cas, les relations (3.8) et (3.9) s'écrivent :

$$I = I_o \frac{1}{1+C\, e^{-\frac{E_a+E_d}{2k_oT}}} \qquad (3.12)$$

$$\text{Log } I = \frac{E_a+E_d}{2k_oT} + \text{Cte} \qquad (3.13)$$

Dans ce cas, on obtient E_d+E_a = 0,12 eV.

Les données expérimentales ne permettent pas pour l'instant de décider entre l'une ou l'autre des possibilités.

On peut, dans une certaine mesure, vérifier la validité des théories précédentes en comparant, pour une température déterminée, la largeur de la bande d'énergie interdite obtenue d'une part à partir de l'étude de la raie ν_o et d'autre part à partir de celle de la bande M_2.

A 80°K, l'énergie de la raie ν_o est de 2,504 eV (20197 cm^{-1}) qui, lorsqu'on l'ajoute à l'énergie d'ionisation E_{exc} = 0,08 eV (640 cm^{-1}), donne une largeur de bande interdite de 2,584 eV (20837 cm^{-1}).

L'énergie de la bande M_2 est de 2,412 eV (19455 cm^{-1}) à la même température. On en déduit une largeur de bande interdite de 2,532 eV (20423 cm^{-1}).

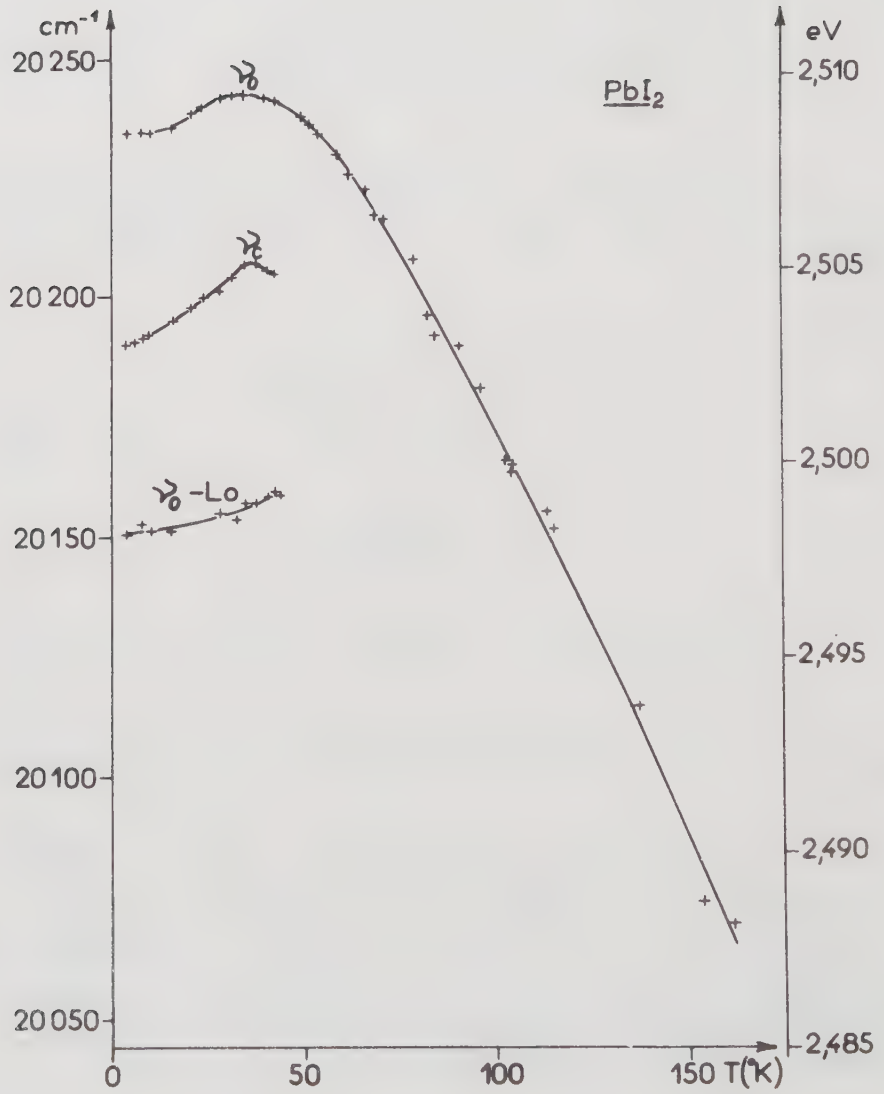


Figure 15

Variation de la position spectrale des raies de luminescence de PbI_2 avec la température.

Cette dernière valeur est inférieure d'environ 415 cm^{-1} à la largeur de la bande interdite calculée à partir de la raie ν_o. Cette différence peut s'expliquer par les approximations contenues dans la théorie très simplifiée appliquée ici. D'autre part, pour la bande M_2, il n'est pas exclu que la partie strictement linéaire de la courbe de variation de l'intensité de cette bande n'est pas encore atteinte à la température où la pente a été mesurée par suite de l'énergie d'activation assez élevée de cette bande. En effet, la pente de la courbe Log $I = f\ (\frac{1}{T})$ augmente avec la température pour tendre vers la valeur limite $\frac{W}{k_o T}$.

3) Variation de la position des raies de luminescence avec la température

a) Raies principales

Les valeurs expérimentales de la position spectrale des raies ν_o et ν_c en fonction de la température sont reportées sur la figure 15. La raie ν_o se déplace d'abord faiblement vers les grandes énergies pour atteindre la valeur maximum 20245 cm^{-1} à 35°K. Elle se déplace ensuite vers les petites énergies et la diminution d'énergie par degré Kelvin est, en valeur absolue, une fonction croissante de la température : $1{,}2.10^{-4}$ eV/°K à 77°K et 2.10^{-4} eV/°K à 150°K.

La raie ν_c se déplace au début plus fortement que la raie ν_o pour atteindre sa position extrême de 20210 cm^{-1} à 37°K. Elle disparaît après avoir amorcé un déplacement vers les petites énergies. La variation d'une troisième raie ν_o-LO a également été représentée. Son déplacement est sensiblement parallèle à celui de la raie ν_o, mais la mesure précise de sa position est difficile, car elle est de faible intensité. Comme

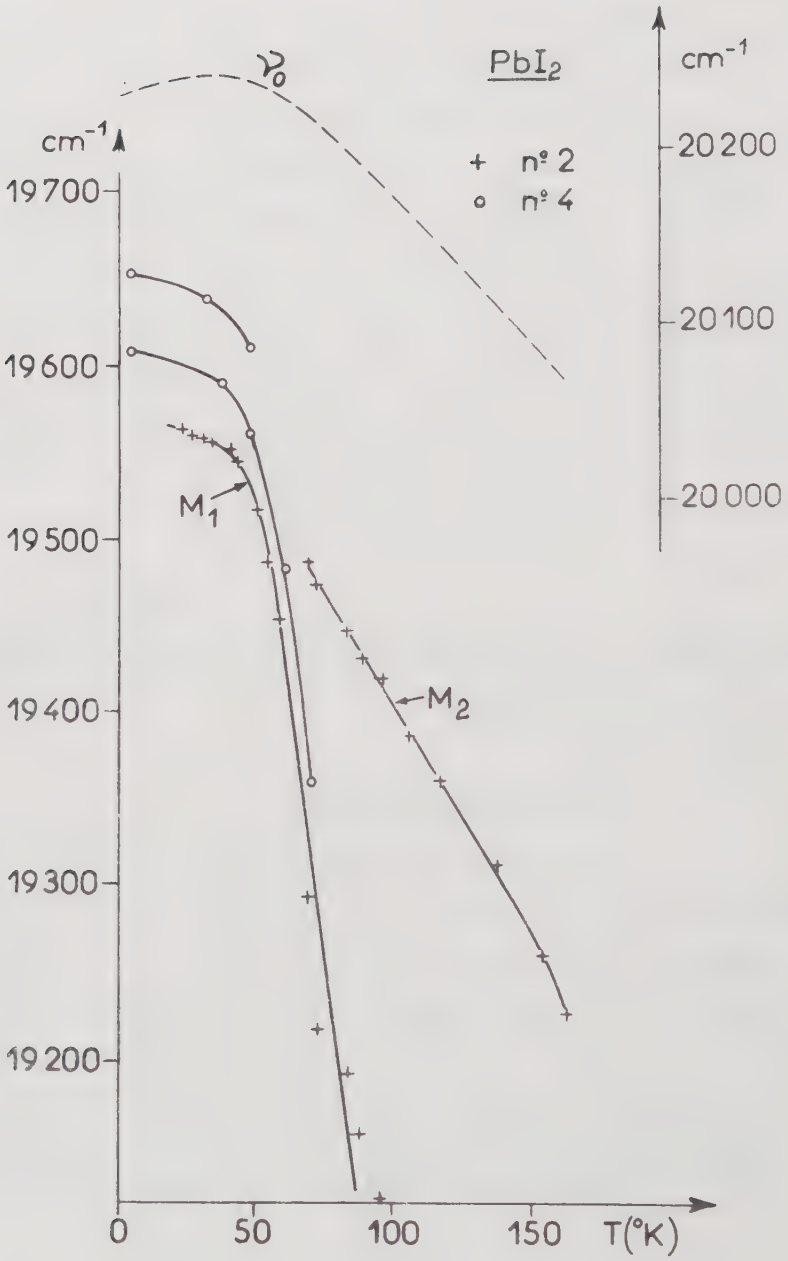


Figure 16

Variation de la position spectrale des composantes de la bande de luminescence de PbI_2 avec la température.

nous le verrons plus loin, elle peut être interprétée par une transition à partir du niveau ν_o avec émission simultanée d'un phonon.

b) Bande

La figure 16 représente la variation de la position spectrale des composantes de la bande pour deux échantillons différents. L'intensité relative des diverses composantes peut varier d'un échantillon à l'autre, mais elles se retrouvent pratiquement toujours dans tous les cristaux étudiés. L'aspect du spectre se simplifie beaucoup après une faible élévation de température. Seules les composantes qui subsistent dans un domaine de température étendu ont été représentées.

Les composantes qui, à la température de l'hélium liquide, se situent à 5087 Å ($19657\ cm^{-1}$) et 5099 Å ($19612\ cm^{-1}$), disparaissent respectivement vers 50°K et 70°K. La composante M_1 qui, à 20°K, se trouve à 5111 Å ($19565\ cm^{-1}$) disparaît vers 100°K. Son coefficient de déplacement thermique est de 17.10^{-4} eV/°K à 60°K. Elle n'est pas visible à 4,2°K, mais sa longueur d'onde à cette température, extrapolée à partir de la courbe, est de 5109 Å ($19573\ cm^{-1}$). Vers 70°K, une nouvelle bande M_2 apparaît à 5132 Å ($19490\ cm^{-1}$). Elle est détectable jusqu'à 180°K et se caractérise par un coefficient de déplacement thermique beaucoup plus faible, de l'ordre de $3,5.10^{-4}$ eV/°K. Le comportement de M_2 est donc comparable à celui de la raie ν_o. Cependant, la bande se déplace toujours vers les faibles énergies lorsque la température augmente et ceci même aux plus basses températures où les raies ν_o et ν_c se déplacent dans l'autre sens.

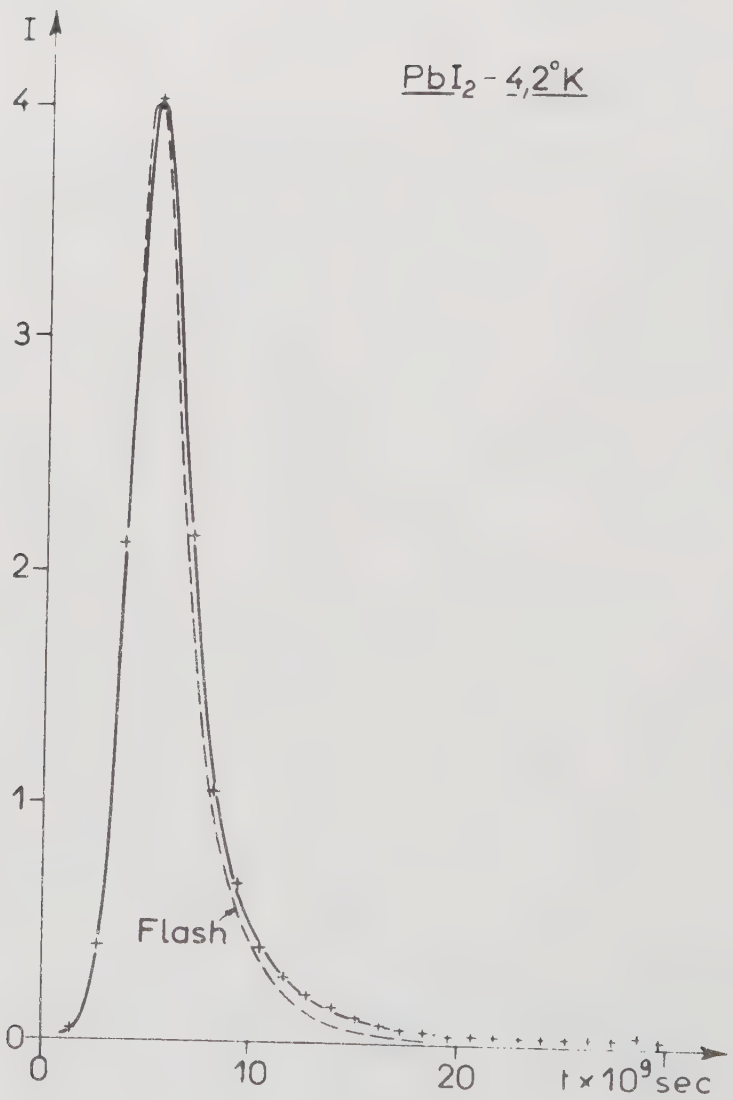


Figure 17

Déclin de la raie ν_c de PbI_2 à 4,2°K.

4) Durées de vie de la luminescence

La courbe de déclin de la raie ν_c, obtenue à 4,2°K, est représentée sur la figure 17. La durée de vie de cette raie est extrêmement courte, de l'ordre de $0,5.10^{-9}$ s., peut-être même inférieure. Cette valeur est comparable à celle mesurée par ailleurs pour l'iodure mercurique[20] et le chlorure cuivreux. Une élévation de température provoque une rapide diminution de l'intensité de la raie, ce qui entraîne des mesures beaucoup plus longues. L'erreur due à l'instabilité du montage est alors plus difficile à éliminer. Aucune variation de la durée de vie de cette raie avec la température ne peut être décelée en dehors de la limite de l'erreur expérimentale, estimée à environ $\pm 0,3.10^{-9}$ seconde.

La durée de vie de la raie ν_o n'a pas pu être mesurée à 4,2°K à cause de la faible intensité de la raie et du recouvrement partiel des raies ν_o et ν_c. Vers 77°K, sa durée de vie est de l'ordre de 10^{-9} seconde, mais la mesure est rendue délicate par sa faible intensité.

Toutes les valeurs précédentes des temps de déclin ont été déterminées par la mesure du décalage des barycentres des courbes d'excitation et de luminescence.

Le déclin de la bande large vers 5100 Å est complexe, comme le laisse prévoir sa structure révélée par l'analyse du spectre. En supposant que la courbe de la figure 18 puisse être approchée par une somme d'exponentielles, on peut mettre en évidence deux composantes : une courte de $3,5.10^{-9}$ s. et une plus longue de 20.10^{-9} s.

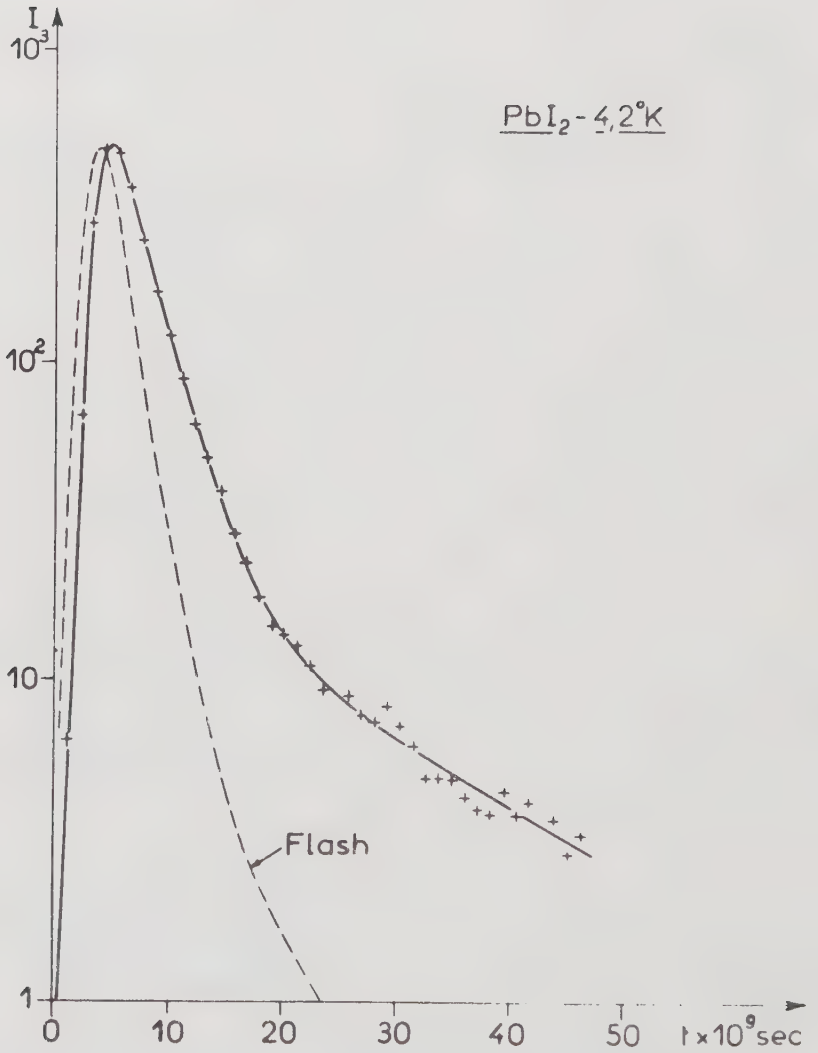


Figure 18

Déclin de la bande de luminescence large de PbI_2 à 4,2°K.

IV) INTERPRETATION DES RESULTATS

1) Tentative d'interprétation des raies du spectre

a) Raie ν_o

La position des raies dans le spectre ainsi que la variation de leur intensité en fonction de la température fournit des indications intéressantes sur l'origine des raies. Nous suggérons de faire correspondre la raie de luminescence ν_o à la raie d'absorption n = 1 de la série excitonique[14]. Elle serait donc due à la recombinaison radiative directe de l'exciton libre. Cependant, il est difficile de comparer de manière précise les positions relatives des maxima d'absorption et de luminescence. La raie d'absorption est trop intense pour pouvoir être observée dans des cristaux épais et seul le spectre de réflexion est connu. De plus, les positions spectrales des raies d'absorption et de réflexion sont différentes selon que le cristal est mince ou épais[75].

L'analyse de la forme de la raie de luminescence, ainsi que sa variation avec la température qui sera décrite plus loin, montre qu'elle est fortement réabsorbée. Le coefficient d'absorption est en effet très élevé au voisinage de la raie. Il est comparable à celui mesuré vers 3650 Å[91], longueur d'onde de la radiation excitatrice, et cette circonstance est favorable à la réabsorption de la lumière émise par les couches voisines de la surface du cristal. On peut en effet montrer facilement que la lumière émise par la face excitée du cristal est donnée par :

$$I(\lambda) = \alpha I_o \theta_o \frac{S(\lambda)}{n_\lambda^2 (K_{\lambda_o} + K_\lambda)} \qquad (3.14)$$

où α est une constante, I_o l'intensité excitatrice, θ_o l'angle solide d'ouverture du faisceau lumineux en provenance du cristal, $S(\lambda)$ la forme de la raie de luminescence en l'absence de réabsorption, n_λ l'indice de réfraction, K_{λ_o} le coefficient d'absorption pour la longueur d'onde λ_o de la radiation excitatrice et K_λ le coefficient d'absorption pour la longueur d'onde λ. Cette formule est valable dans le cas où l'intensité de la luminescence est proportionnelle à l'intensité d'excitation. La raie ν_o remplit bien cette condition. S'il n'y a pas réabsorption au voisinage de la raie d'émission, $K_\lambda = 0$ et n_λ est sensiblement constant : la raie n'est pas déformée. Dans le cas contraire, la forme de la raie peut être modifiée par la variation de n_λ et de K_λ et la position de son maximum peut être déplacée. Dans l'iodure de plomb, le maximum vrai de la raie est décalé vers les grandes énergies par rapport au maximum expérimental d'une quantité qui peut être estimée à environ 3 Å, soit 12 cm^{-1}.

b) Raie ν_c

La raie ν_c est la plus intense aux basses températures. La variation de l'intensité des raies ν_o et ν_c (figure 13) peut s'interpréter très simplement en admettant qu'aux très basses températures, la plupart des excitons sont piégés par des défauts du cristal.(par exemple des centres donneurs ou accepteurs). L'énergie de dissociation du complexe en exciton et donneur neutre est de 46 cm^{-1} (0,0057 eV). Cette valeur est égale à la distance des raies de luminescence ν_o et ν_c dans le spectre. Elle est portée à environ 58 cm^{-1} (0,0072 eV) si on tient compte du déplacement du maximum de la raie ν_o dû à la réabsorption.

Une élévation de la température, même peu importante, détruit facilement le complexe dont l'énergie de dissociation est faible, mais influe peu sur l'exciton libre dont l'énergie de liaison est beaucoup plus élevée. Ce processus explique les courbes de la figure 13, en particulier l'augmentation initiale de l'intensité de la raie ν_o qui se ferait au détriment de la raie ν_c, ainsi que la rapide disparition de cette dernière. Aux températures élevées (supérieures à 50°K), la diminution de l'intensité de la raie ν_o est attribuable à la dissociation thermique de l'exciton.

Une étude quantitative du rapport des intensités des raies ν_o et ν_c est très difficile, car la recombinaison radiative et la dissociation thermique du complexe et de l'exciton ne sont certainement pas les seuls mécanismes possibles de l'annihilation d'un exciton piégé ou non sur un défaut dans un cristal. On peut en particulier citer à ce sujet les travaux théoriques de Khas[52] sur l'annihilation d'un exciton capté par un donneur neutre.

Si on admet au contraire que les niveaux qui sont à l'origine des raies ν_o et ν_c sont entièrement indépendants, la raie ν_c qui correspond au niveau le plus profond, devrait disparaître après la raie ν_o. Cette conclusion est en contradiction avec les données expérimentales.

c) Raies faibles

Ces raies sont toutes situées du côté des petites énergies par rapport aux raies principales ν_o et ν_c. Le phonon optique longitudinal est de l'ordre de 100 cm^{-1} dans PbI_2[92]. On peut ainsi tenter d'interpréter les raies à 4964,5 Å (20143 cm^{-1}), 4990,5Å(20038 cm^{-1}) et 5015 Å (19940 cm^{-1})

comme des satellites de ν_o avec émission respective d'un, de deux et de trois phonons. La raie à 4976 Å (20096 cm^{-1}) serait de même due à une transition avec émission simultanée d'un phonon à partir du niveau ν_c de l'exciton piégé.

D'autres maxima de luminescence faibles situés à 4961,5 Å (20155 cm^{-1}) et à 4969,3 Å (20123 cm^{-1}) n'ont pas pu être interprétés. Ils sont appelés ν_x et ν_y dans le tableau IV.

2) Interprétation de la variation de la position des raies avec la température

L'énergie de liaison de l'exciton est faible par rapport à la largeur de la bande interdite. D'autre part, on peut admettre qu'elle varie peu avec la température. La variation de la position spectrale de la raie ν_o peut donc, avec une bonne approximation, être identifiée avec la variation thermique de la largeur de la bande d'énergie interdite du cristal. Une hypothèse analogue a été adoptée par Bleil et Broser[93] pour CdS et par Mahan pour CdTe[94].

La variation de la position spectrale de la raie ν_o avec la température est représentée sur la figure 15. L'énergie de la raie passe par un maximum pour T = 35°K. Ce comportement est assez particulier car, dans la plupart des composés, la variation de la position spectrale des raies excitoniques et, par conséquent, la largeur de la bande interdite, est une fonction monotone de la température. Dans la majorité des cas, les raies se déplacent vers les petites énergies lorsque la température augmente (CdS[93], CdTe[94], Si, Ge, GaAs[95]). Mais on connait des substances telles que CuCl, PbS, PbTe,

PbSe[96] où le déplacement se produit dans l'autre sens. L'iodure de plomb a un comportement intermédiaire.

Le coefficient $\Delta E/\Delta T$ du déplacement thermique de la raie est positif pour T < 35°K et négatif pour T > 35°K. Il est très faible vers 4,2°K, puis il augmente pour atteindre la valeur $0{,}6.10^{-4}$ eV/°K vers 22°K et il diminue ensuite pour s'annuler à 35°K. A 70°K et 150°K, ses valeurs sont respectivement de $-1{,}2.10^{-4}$ eV/°K et -2.10^{-4} eV/°K.

D'autres auteurs ont également étudié la variation de la largeur de la bande d'énergie interdite avec la température. Imai[97] a mesuré le déplacement des raies d'absorption avec la température et trouve une valeur constante $\left|\frac{\Delta E}{\Delta T}\right| = 1{,}5.10^{-4}$ eV/°K au-dessus de 100°K et une diminution régulière de $\left|\frac{\Delta E}{\Delta T}\right|$ aux températures plus basses. Cependant, il faut remarquer que cet auteur observe une seule bande d'absorption très large (entre 4850 Å et 4950 Å) qui recouvre pratiquement toute la série excitonique observée par Nikitine et col.[14]. On peut donc présumer que les cristaux utilisés par Imai étaient très imparfaits et il y a lieu de formuler quelques réserves quant à la validité de la valeur de $\left|\frac{\Delta E}{\Delta T}\right|$ mesurée dans ces conditions. Tubbs[98] a mesuré le déplacement du bord d'absorption entre 100°K et 500°K et, par interpolation linéaire, il obtient la valeur $\left|\frac{\Delta E}{\Delta T}\right| = 5{,}25.10^{-4}$ eV/°K. Izvozchikov[99] donne $\left|\frac{\Delta E}{\Delta T}\right| = (7{,}5 \pm 2{,}5)10^{-4}$ eV/°K. Ces valeurs de $\left|\frac{\Delta E}{\Delta T}\right|$ sont compatibles avec nos résultats. D'une part, $\left|\frac{\Delta E}{\Delta T}\right|$ est, au-dessus de 35°K, une fonction croissante de la température. D'autre part, le bord d'absorption de PbI_2 obéit, avec une bonne approximation, à la règle d'Urbach[100]. Par conséquent, la valeur du coefficient de déplacement thermique du bord dépend de la valeur du coefficient d'absorption choisi pour la mesure et, en règle générale, ce déplacement

est toujours plus important que pour une raie. On admet en général que la loi de variation de la largeur de la bande d'énergie interdite en fonction de la température obéit à une loi du type[101] :

$$E_g(T) - E_g(0) = (\Delta E_g)_v - \frac{\alpha}{\chi} \left(\frac{\Delta E}{\Delta p}\right)_T T \qquad (3.15)$$

où $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_p$ est le coefficient de dilatation thermique par unité de volume mesuré à pression constante et χ le coefficient de compressibilité isotherme. Le deuxième terme de droite représente la contribution due à la variation de dimension de la maille cristalline. Il peut être positif ou négatif selon le composé étudié.

Le premier terme, calculé à volume constant, est la contribution due à l'interaction des électrons et des trous avec les phonons. Plusieurs auteurs ont étudié théoriquement la variation de $(\Delta E)_v$ avec la température[102][103][104]. On peut écrire :

$$(\Delta E)_v = (\Delta E)_v^1 + (\Delta E)_v^2$$

Le terme $(\Delta E)_v^1$ est la contribution due à l'interaction des électrons et des trous avec les phonons optiques. D'après Fan[102], ce terme peut s'écrire :

$$(\Delta E)_v^1 = - \frac{A}{e^{h\nu/k_o T} - 1} \qquad (3.16)$$

où ν est la fréquence du phonon optique longitudinal du cristal et A une constante positive.

Le deuxième terme $(\Delta E)_v^2$ est dû à l'interaction avec les phonons acoustiques et peut s'écrire d'après Mahan[94] :

$$(\Delta E)_v^2 = - M T^2 \quad \text{pour } T < \theta$$
$$(\Delta E)_v^2 = - N T \quad \text{pour } T > \theta \qquad (3.17)$$

θ est la température de Debye du cristal et M, N des constantes positives indépendantes de la température. D'après Varshni [95], les relations (3.17) peuvent être remplacées par :

$$(\Delta E)_v^2 = - \frac{BT^2}{T+\theta} \qquad (3.18)$$

B étant une constante positive. Remarquons que le terme $(\Delta E)_v$ fournit toujours une contribution négative à $E_g(T) - E_g(0)$. Nous admettons donc que la variation du bord avec la température est représentée par la loi :

$$E_g(T) - E_g(0) = C \alpha T - \frac{BT^2}{T+\theta} - \frac{A}{e^{h\nu/k_o T}-1} \qquad (3.19)$$

où $C = - \frac{1}{\chi} \left(\frac{\Delta E}{\Delta p}\right)_T$ est supposé indépendant de la température. L'absence de données expérimentales sur les valeurs de plusieurs paramètres qui rentrent dans le calcul des constantes A, B, C de (3.19) ne permet pas un calcul numérique précis dans le cas de PbI_2. Cependant, nous pouvons essayer de déterminer l'importance des différentes contributions en nous basant sur nos résultats expérimentaux.

A 300°K, la valeur de $\left(\frac{\Delta E}{\Delta p}\right)_T = - 1{,}62.10^{-11}$ eV/barye est connue[105]. Il est raisonnable d'admettre que cette

valeur reste, sinon constante, du moins de même signe dans un domaine de température très étendu. La valeur de χ n'est pas connue, mais elle est évidemment positive. Dans ces conditions, on a $C > 0$.

Pour PbI_2, on a $\alpha = 9.10^{-5} °K^{-1}$ à 300°K[106]. Remarquons que pour un composé anisotrope uniaxe, comme c'est le cas pour PbI_2, on a : $\alpha = 2\alpha_\perp + \alpha_{//}$ où $\alpha_\perp$ et $\alpha_{//}$ sont respectivement les coefficients de dilatation thermique linéaire mesurés respectivement dans les directions perpendiculaire et parallèle à l'axe. Nos mesures concernent la variation de la position spectrale des raies de luminescence émises par une face perpendiculaire à l'axe optique d'un monocristal de PbI_2. Dans ces conditions, il semble raisonnable d'admettre pour le coefficient α qui figure dans la formule (3.19), formule qui n'est strictement valable que pour un cristal cubique, la valeur $\alpha = 3\alpha_\perp$, plutôt que $\alpha = 2\alpha_\perp + \alpha_{//}$.

La variation de $\alpha_\perp$ et de $\alpha_{//}$ en fonction de la température n'est pas connue pour PbI_2. Pour l'iodure de cadmium, qui est isomorphe de PbI_2, ces mesures ont été effectuées par Kovalevskaya et Strelkov[107]. Les valeurs du coefficient de dilatation cubique sont presque identiques à 300°K et nous admettrons que les mêmes lois de variation de $\alpha_\perp$ et $\alpha_{//}$ sont valables pour les deux composés. Les valeurs de α du tableau V, déduites des courbes publiées par les auteurs précédents, ont été utilisées dans nos calculs :

T °K	32°	54°	100°	162°
α °K^{-1}	3.10^{-5}	$4,4.10^{-5}$	$5,8.10^{-5}$	$6,35.10^{-5}$

TABLEAU V

Valeurs du coefficient $\alpha = 3\alpha_{\perp}$ d'après les mesures de Kovalevskaya et Strelkov sur CdI_2 (107).

La température de Debye du cristal peut être calculée à partir des données sur la chaleur spécifique (108). On obtient $\theta = 150°K$.

Les constantes A, B et C ont été calculées par la méthode des moindres carrés. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau VI, ainsi que les écarts quadratiques moyens σ_A, σ_B, σ_C.

$A=6,09.10^{-2}$eV	$B=-7,29.10^{-5}$eV/°K	C=1,493 eV
$\sigma_A=0,36.10^{-2}$eV	$\sigma_B=6,08.10^{-5}$eV/°K	σ_C=0,25 eV

TABLEAU VI

Résultats du calcul de A, B et C (formule 3.19) par la méthode des moindres carrés avec E(0)=2,5085 eV.

L'erreur quadratique moyenne sur les résultats de mesure est définie par :

$$\sigma_E = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^{n} \left[E_{exp}(T_i) - E_{cal}(T_i) \right]^2}{n-3} \right\}^{1/2}$$

n est le nombre de points expérimentaux, $E_{exp}(T_i)$ la valeur mesurée à la température T_i et $E_{cal}(T_i)$ la valeur calculée avec les données du tableau VI.

On obtient ainsi :

$$\sigma_E = 3,0.10^{-4} \text{ eV}$$

La valeur de B obtenue par ce calcul est négative, ce qui est incompatible avec les hypothèses physiques de départ : la contribution à la largeur de la bande d'énergie interdite due aux phonons acoustiques ne peut agir que dans le sens d'une diminution de cette largeur quand la température augmente.

Nous avons donc cherché à représenter la courbe expérimentale par une formule du type (3.19) en posant B = 0.

Les résultats du calcul sont donnés par le tableau VII.

$A=5,673.10^{-2}$eV	C=1,784eV	
$\sigma_A=0,118.10^{-2}$eV	σ_C=0,067eV	$\sigma_E=3,0.10^{-4}$eV

TABLEAU VII

Résultats du calcul de A et C
avec B = 0 et E(0)= 2,5085 eV.

Sur la figure 15, la courbe de variation de $E_{cal}(T)$ correspond au trait continu. Les valeurs de $E_{cal}(T)$ sont données par :

$$E(T)_{eV} = 2,5085 + 1,784\ \alpha T - \frac{5,673.10^{-2}}{1-e^{-\frac{143,8}{T}}} \qquad (3.20)$$

Les conclusions suivantes peuvent être tirées de cette étude :

i) la valeur positive de $\Delta E/\Delta T$ pour $T < 35°K$ est due à la dilatation thermique du réseau;

ii) la valeur négative de $\Delta E/\Delta T$ pour $T > 35°K$ est à attribuer à l'interaction des électrons et des trous avec les phonons optiques. L'influence des phonons acoustiques est négligeable.

D'après la théorie de Fan, on peut écrire :

$$A = \frac{e^2\ e^{*2}}{2a^3 M\ \nu^{3/2}\ \pi^{1/2}\ \hbar^{1/2}}\ (\sqrt{m_e} + \sqrt{m_t}) \qquad (3.21)$$

où m_e et m_t sont les masses effectives de l'électron et du trou, a la distance entre un atome de plomb et un atome d'iode voisin, M la masse réduite de l'ensemble Pb-I, e^* la charge effective de l'ion I^- et ν la fréquence du phonon optique longitudinal du cristal.

Avec les valeurs numériques :

$$a = 3,215.10^{-8}\ cm.$$
$$M = 1,305.10^{-22}\ g.$$
$$\nu = 3.10^{12}\ s.$$

on obtient :

$$\left(\frac{e^*}{e}\right)^2 \left(\sqrt{\frac{m_e}{m_o}} + \sqrt{\frac{m_t}{m_o}} \right) = 0,147 \qquad (3.22)$$

La valeur de la constante de Rydberg de l'exciton $R_e = 0,062$ eV a été déduite par Nikitine et collaborateurs[14] de l'étude de la série excitonique. La valeur de la constante diélectrique aux basses fréquences $\varepsilon_o = 6,21$ a été mesurée par Dugan et Henisch[85]. On obtient ainsi pour la masse réduite de l'exciton :

$$\mu = 0,176\ m_o$$

Il en résulte l'inégalité :

$$\sqrt{\frac{m_e}{m_o}} + \sqrt{\frac{m_t}{m_o}} > 1,18$$

La relation (3.22) donne dans ces conditions :

$$\frac{e^*}{e} < 0,35$$

L'iodure de plomb aurait donc un caractère ionique assez peu prononcé. Cette conclusion est en accord avec celle de Dugan et Henisch[85], basée sur l'étude de la constante diélectrique et de l'indice de réfraction.

Il est intéressant d'évaluer la compressibilité χ à partir de la valeur expérimentale de $C = -\frac{1}{\chi}\left(\frac{\Delta E}{\Delta p}\right)$. On obtient :

$$\chi \simeq 9.10^{-12}\ \text{cm}^2/\text{dyne}.$$

L'ordre de grandeur ainsi obtenu est correct. Pour terminer ce paragraphe, calculons la variation $\Delta E/\Delta T$ à 300°K en admettant que la formule (3.20) reste valable à cette température.

On obtient ainsi, avec $\alpha = 7.10^{-5}\ °K^{-1}$:

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta T}\right)_{T=300°K} = -2{,}53.10^{-4}\ eV/°K$$

Cette valeur est plus faible que celle reportée par ailleurs[98][99] pour le déplacement du bord d'absorption. Mais une comparaison est difficile, car la loi (3.20) a été établie en étudiant le déplacement d'une raie de luminescence excitonique, tandis que les autres mesures concernent directement le bord d'absorption.

Les raies de luminescence autres que la raie ν_o disparaissent rapidement et le domaine de température où elles sont présentes est trop restreint pour qu'il soit possible d'en tirer beaucoup de renseignements. Remarquons cependant que la raie ν_o-LO est caractérisée, dans la limite des erreurs expérimentales, par un déplacement analogue à celui de la raie ν_o; les deux courbes sont simplement décalées de la valeur du phonon optique longitudinal. Ce fait confirme l'hypothèse qui consiste à attribuer la raie ν_o-LO à une recombinaison radiative à partir du niveau ν_o avec émission simultanée d'un phonon optique.

La raie ν_c a un comportement nettement différent. Elle est un peu plus déplacée par une élévation de température, ce qui entraîne un rapprochement des deux raies ν_o et ν_c. Ce comportement est compatible avec l'interprétation de

la raie ν_c. Comme l'a suggéré Nikitine pour CuCl[51], un complexe exciton-défaut peut posséder des niveaux de vibration. Une élévation de température peut peupler les niveaux de vibration supérieurs et déplacer le barycentre de la raie d'émission correspondante vers les grandes énergies. Une autre explication est encore possible. Le coefficient de dilatation linéaire et le coefficient de compressibilité sont des grandeurs macroscopiques. L'exciton piégé modifie localement les propriétés du cristal et l'utilisation de grandeurs macroscopiques pour décrire les propriétés du centre n'apparaît plus très justifiée. Il peut donc en résulter une modification du rapport α/χ qui expliquerait le comportement différent de la raie ν_c.

3) Discussion des résultats de mesure des temps de déclin

La durée de vie de la raie ν_c de PbI_2 est comparable à celle de la raie $\nu_2(C)$ de CuCl. D'autre part, nous avons vu qu'il est justifié d'admettre, pour cette raie, une origine analogue : exciton piégé sur un défaut qui est probablement neutre aux basses températures. On peut essayer de calculer sa durée de vie par la relation (1.42) :

$$\tau^{-1} = 0{,}6667\ \nu'^2\ n_o f_c$$

Avec $\nu' = 20192\ cm^{-1}$, $n_o = 3$, $g_1/g_2 = 1$ on obtient :

$$\tau = \frac{1{,}226.10^{-9}}{f_c}$$

Une durée de vie de l'ordre de 10^{-9} seconde conduit donc à admettre une intensité d'oscillateur de l'ordre de l'unité. Une valeur aussi élevée de f_c n'est guère plausible et il est nécessaire, comme pour CuCl, de faire intervenir des mécanismes de recombinaison autres que l'émission spontanée. La même discussion que celle qui a déjà été faite à propos de CuCl s'applique à PbI_2. L'absence de données, structure de bande, masses effectives, nature exacte du défaut, rend impossible pour l'instant toute évaluation quantitative de la durée de vie. Le problème est encore plus difficile pour la bande de luminescence large, à cause de sa structure très complexe.

CONCLUSION

Ce travail avait pour but la mesure de la durée de vie de la luminescence excitonique. La plupart des mesures de durées de vie concernent les raies d'émission de complexes excitoniques, car les autres raies de luminescence en relation avec l'annihilation d'excitons sont trop faibles pour que leur durée de vie puisse être mesurée.

Nous avons d'abord rappelé quelques aspects théoriques connus de l'annihilation radiative et non radiative des excitons. Quelques difficultés qui en résultent ont été discutées.

Pour mesurer les durées de vie, nous avons réalisé un montage permettant de faire des mesures dans le domaine de la nanoseconde. Les durées de vie des raies de luminescence attribuées à l'annihilation de complexes excitoniques dans PbI_2 et CuCl ont été mesurées avec ce montage, et elles sont inférieures à 10^{-9} seconde. Ces très faibles valeurs sont attribuées à l'existence de transitions non radiatives, telles que l'auto-ionisation spontanée d'un complexe, qui concurrencent l'émission radiative spontanée.

Nous avons été amené, surtout pour PbI_2, à effectuer un certain nombre d'expériences destinées à préciser l'interprétation des raies. Le déplacement des raies de luminescence de PbI_2 avec la température a été étudié : les résultats s'interprètent en admettant que la dilatation du réseau joue le rôle prépondérant aux très basses températures, tandis que l'interaction des électrons et des trous avec les phonons optiques l'emportent aux températures plus élevées. Les variations

de l'intensité des raies de luminescence avec la température ont également été mesurées et les raies de complexes excitoniques ont pu être identifiées par cette étude.

Les durées de vie de l'exciton libre ont pu être mesurées à la température relativement élevée de l'azote liquide : elles sont également de l'ordre de grandeur de la nanoseconde. Ces résultats peuvent s'interpréter par la dissociation thermique de l'exciton. Il serait intéressant de connaître ces durées de vie à des températures plus basses, mais la proximité de la raie très intense de l'exciton piégé rend la mesure très difficile. Récemment, Ringeissen et M^lle Kirch[109] ont réussi à obtenir des cristaux de CuCl où la raie $\nu_2(C)$ était considérablement atténuée. La possibilité de contrôler l'intensité des raies d'excitons piégés ouvrirait de nouvelles perspectives. Par ailleurs, il serait intéressant de descendre à des températures inférieures à 4,2°K pour s'affranchir au maximum des perturbations d'origine thermique.

Au point de vue théorique, relativement peu de travaux ont été entrepris jusqu'à présent dans le domaine du comportement dynamique de l'exciton. De plus, le nombre de paramètres, souvent inconnus, qui s'introduisent dans la théorie, rend difficile toute comparaison directe avec l'expérience. Actuellement, un certain intérêt pour ces questions semble se manifester, notamment en relation avec la possibilité d'obtenir des effets laser[34].

Les mesures de durées de vie des raies d'émission excitoniques joueront certainement une part de plus en plus importante pour comprendre le rôle de l'exciton dans l'interprétation des phénomènes de transport dans les cristaux.

REFERENCES

(1) S. Nikitine, Progress in Semiconductors, 6 (1962) 239.

(2) M. Hayashi et K. Katsuki,
J. Phys. Soc. Japan, 5 (1950) 380;
7 (1952) 599.

(3) E.F. Gross et N.A. Karryev,
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 84 (1952) 261;
84 (1952) 471.

(4) S. Nikitine, G. Perny et M. Sieskind,
J. Phys. Fr., n°8, 15 (1954) 18S;
C.R. Acad. Sc. Paris, 238 (1954) 67.

(5) J.B. Grun, Thèse Strasbourg (1962), Revue d'Optique Théor.
et Instrum. Paris, 41 (1962) 439.

(6) R. Reiss et S. Nikitine,
C.R. Acad. Sc. Paris, 250 (1960) 2862.

(7) S. Nikitine, J. Ringeissen et J.L. Deiss,
J. Phys. Fr., 23 (1962) 890.

(8) M. Cardona, Phys. Rev., 129 (1963) 69.

(9) M.S. Brodin, A.S. Krochuk, Opt. i Spekt., 14 (1963) 88.

(10) S. Nikitine et M. Sieskind,
C.R. Acad. Sc., 240 (1955) 1324.

(11) E.F. Gross et A.A. Kaplyanski,
Zh. Tekhn. Fiz. SSSR, 25 (1955) 1661.

(12) M. Sieskind, Thèse Strasbourg (1960), Revue d'Optique
Théor. et Instrum. Paris, 39 (1960) 239.

(13) S. Nikitine et G. Perny,
C.R. Acad. Sc. Paris, 240 (1955) 64.

(14) S. Nikitine, Mme J. Schmitt-Burckel, J. Biellmann,
J. Ringeissen, J. Phys. Chem. Solids, 25 (1964) 951.

(15) E.F. Gross, J. Phys. Chem. Solids, 8 (1959) 172.

(16) D.G. Thomas et J.J. Hopfield, Phys. Rev., 116 (1959) 573.

(17) R.J. Elliott, Phys. Rev., 108 (1957) 1385.

(18) H. Haken, Fortsch. Phys., 38 (1958) 271;
Halbleiterproblem, ed. Vieweg, Berlin,
4 (1958) 1.

(19) C.E. Bleil et I. Broser,
J. Phys. Chem. Solids, 25 (1964) 11.

(20) S. Nikitine, R. Kleim, G. Pfeffer et B. Meyer,
C.R. Acad. Sc. Paris, 261 (1965) 682.

(21) I. Broser, J. Phys. Supplém. C3, 28 (1967) 95.

(22) D.F. Nelson, J.D. Cuthbert, P.J. Dean et D.J. Thomas,
Phys. Rev. Letters, 17 (1966) 1262.

(23) J. Frenkel, Phys. Rev., 37 (1931) 17.

(24) R. Peierls, Ann. Physik, 13 (1932) 905.

(25) G.H. Wannier, Phys. Rev., 52 (1937) 191.

(26) N.F. Mott, Proc. Royal Soc., A167 (1938) 384

(27) J.C. Slater et W. Shockley, Phys. Rev., 50 (1936) 705.

(28) A. Einstein, Phys. Zs., 18 (1917) 121.

(29) L.I. Schiff, Quantum Mechanics (1955) p. 254-263 et 399,
Mc Graw Hill Book Company.

(30) E.V. Condon et G.H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra,
Cambridge Univ. Press, Ch. 4, p.98.

(31) M. Lax, J. Chem. Phys., 20 (1952) 1752.

(32) W.B. Fowler et D.L. Dexter, Phys. Rev., 128 (1962) 2154.

(33) W. Roosbroeck et W. Shockley, Phys. Rev., 94 (1954) 1558.

(34) E. Nolle, Sov. Phys. Solid State, 8 (1967) 90.

(35) Y. Toyozawa, Progress Theor. Phys. Suppl., 12 (1959) 111.

(36) S.I. Pekar, Soviet Phys. JETP, 6 (1958) 785;
J. Phys. Chem. Solids, 5 (1958) 11.

(37) J.J. Hopfield, Phys. Rev., 112 (1958) 1555.

(38) W.R. Heller et A.M. Marcus, Phys. Rev., 84 (1951) 809.

(39) R. Sttaton, Proc. Royal Soc.(London), A246 (1958) 406.

(40) A.A. Lipnik, Fiz. Tver. Tela, 3 (1961) 2322,
trad. : Sov. Phys. Solid State, 3 (1962) 1683.

(41) R. Fuchs, Phys. Rev., 111 (1958) 387.

(42) Y. Toyozawa, Prog. Theor. Phys., 12 (1954) 421.

(43) D.L. Dexter et W.R. Heller, Phys. Rev., 84 (1951) 377.

(44) M. Trlifaj, Czech. J. Phys., 9 (1959) 446.

(45) M. Trlifaj, Czech. J. Phys., B14 (1964) 227.

(46) M. Trlifaj, Czech. J. Phys., B15 (1965) 780.

(47) M.A. Lambert, Phys. Rev. Let., 1 (1958) 450.

(48) J.R. Haynes, Phys. Rev. Let., 4 (1960) 361.

(49) D.G. Thomas et J.J. Hopfield, Phys. Rev., 128 (1962) 2135.

(50) G. Munschy, J. Phys.(Fr.), 28 (1967) 307.

(51) S. Nikitine, G. Munschy, J. Ringeissen et Melle M. Kirch,
J. Phys.(Fr.), 28 Suppl. C3 (1967) 120.

(52) Z. Khas, Czech. J. Phys., B15 (1965) 568.

(53) G. Pfeffer, Thèse Strasbourg (1965).

(54) G. Pfeffer, H. Lami, G. Laustriat et A. Coche,
C.R. Acad. Sc. Paris, 254 (1962) 1035.

(55) G. Laustriat, G. Pfeffer, H. Lami et A. Coche,
Acta Phys. Polonica, 26 (1964) 449.

(56) G. Pfeffer, H. Lami, G. Laustriat et A. Coche,
Congrès d'Electronique Nucléaire, Paris (1965),
Publication de l'O.C.D.E. p. 63.

(57) M. Duquesne et I. Kaplan, J. Phys. Rad., 21 (1960) 708.

(58) T.D. Newton, Phys. Rev., 78 (1950) 490.

(59) a) Z. Bay, Phys. Rev., 77 (1950) 419.
b) R.S. Weaver et R.E. Bell, Nucl. Inst. Meth., 9 (1960) 149.
c) Z. Bay, V.P. Henri et H. Kanner, Phys. Rev., 100 (1955) 1197.

(60) S. Nikitine, J. Ringeissen et M. Certier, Conf. Intern. Luminescence, Torun (1963); Acta Phys. Polonica, 26 (1964) 745.

(61) S. Nikitine, J. Ringeissen et C. Sennett, 7ème Congrès Intern. Phys. des Semiconducteurs. Recombinaison Radiative, Paris (1964), Dunod éd. p. 279.

(62) S. Nikitine, M. Ccertier, J. Ringeissen et J.C. Merle, J. Phys. Suppl. C2, 27 (1966) 104.

(63) S. Nikitine et J. Ringeissen, J. Phys.Fr., 26 (1965) 171.

(64) A. Coret, Thèse Strasbourg, Annales de Phys., 2, 14ème série (1967) 1-31.

(65) M. Ueta et T. Goto, J. Phys. Soc. Japan, 20 (1965) 401.

(66) M. Ueta et T. Goto, J. Phys. Soc. Japan, 20 (1965) 1024.

(67) Kong Sop Song, J. Phys., 28 (1967) 195.

(68) J. Ringeissen et S. Nikitine, J. Phys. Suppl. C3, 28 (1967) 48.

(69) F. Raga, R. Kleim, A. Mysyrowicz, J.B. Grun et S. Nikitine, J. Phys. Suppl. C3, 28 (1967) 116.

(70) J.M. Blatt et V.F. Weisskopf, Theoretical Nuclear Physics, John Willey Inc., New-York (1952) p.617.

(71) S. Nikitine, Helv. Phys. Acta, 28 (1955) 308; J. Phys. Rad., 17 (1956) 817.

(72) S. Nikitine et G. Perny, J. Phys. Rad., 17 (1956) 1017.

(73) G. Perny, Thèse, Annales de Phys., 5 (1960) 1683.

(74) S. Nikitine, J. Burckel, J. Biellmann et R. Reiss, C.R. Acad. Sc. Paris, 251 (1960) 935.

(75) S. Nikitine et J. Biellmann,
J. Phys. Fr., Suppl. C2, 27 (1966) 95.

(76) S. Nikitine, A. Coret, J.P. Zielinger, C. Jeanclaude et C. Boehm, J. Phys., 26 (1965) 132.

(77) Y.A. Arkhanguel'skaya et P.P. Feofilov,
J. Phys. Rad., 17 (1956) 824.

(78) I. Imai et K. Ischiguro,
Progr. Theor. Phys. Suppl. 12 (1959) 174.

(79) E.F. Gross et A.A. Kapliansky,
J. Techn. Phys., 25 (1955) 1061.

(80) M.R. Tubbs et A.J. Forty,
J. Phys. Chem. Solids, 26 (1965) 711.

(81) I.S. Gorban et V.M. Kosarev,
Ukrayin Fiz. Zh. USSR, 11 (1966) 658.

(82) M.R. Tubbs, Phys. Letters, 22 (1966) 13.

(83) M.R. Tubbs, J. Phys. Chem. Solids, 27 (1966) 1667.

(84) R.I. Ralph, Solid State Comm., 3 (1965) 303.

(85) A.E. Ducan et H.K. Henisch,
J. Phys. Chem. Solids, 28 (1967) 971.

(86) R.W.G. Wyckoff, Cristal Structures, Vol.1 (1963) 269.
Interscience Publishers.

(87) M. Schön, Z. Phys., 119 (1942) 463.

(88) H.A. Klassens, Nature, 158 (1946) 306.

(89) F.E. Williams et H.J. Eyring, J. Chem. Phys., 15 (1947) 289.

(90) K. Rebane, Optics and Spect. USSR, 14 (1962) 137.

(91) S. Brahms, C.R. Acad. Sc. Paris, 261 (1965) 5052.

(92) J.P. Mons, C.R. Acad. Sc. Paris, 262 (1966) 493.

(93) C.E. Bleil et I. Broser,
J. Phys. Chem. Solids, 25 (1964) 11.

(94) G.D. Mahan, J. Phys. Chem. Solids, 26 (1965) 751.

(95) Y.P. Varshni, Physica, 34 (1967) 149.

(96) A.F. Gibson, Proc. Phys. Soc.(London), B65 (1952) 378.

(97) I. Imai, J. Phys. Chem. Solids, 22 (1961) 81.

(98) M.R. Tubbs, Proc. Roy. Soc., A 280 (1964) 566.

(99) V.A. Izvozchikov, Sov. Phys. Solid State, 8 (1967) 2505.

(100) A.E. Dugan et H.K. Henisch,
J. Phys. Chem. Solids, 28 (1967) 1885.

(101) T.S. Moss, Optical Properties of Semiconductors,
London (1959) p. 43, Butterworths Scientific Publ.

(102) H.Y. Fan, Phys. Rev., 82 (1951) 900.

(103) A. Radkowski, Phys. Rev., 73 (1948) 749.

(104) T. Muto et S. Oyama, Progr. Theor. Phys., 5 (1950) 833.

(105) J.C. Zahner et H.G. Drickamer,
J. Phys. Chem. Solids, 11 (1959) 92.

(106) A. Eucken et E. Buchner, Z. Phys. Chem., 27 (1934) 321.

(107) Y.A. Kovalevskaya et P.G. Strelkov,
Sov. Phys. Solid State, 8 (1966) 1044.

(108) Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, VIII (1963) 249.

(109) M^lle M. Kirch, Diplôme d'Etudes Supérieures, Strasbourg (1967)

TABLE DES MATIERES

Page

INTRODUCTION 1

Première Partie

THEORIE

I) Rappel de la théorie de l'exciton

1) L'exciton de Wannier dans l'approximation de la masse effective 4

2) Intensité d'oscillateur des transitions électroniques 7

II) Recombinaison radiative spontanée dans les cristaux

1) Recombinaison radiative d'un système d'atomes isolés 8

2) Recombinaison radiative d'un complexe excitonique ou d'une impureté dans un cristal 15

3) Recombinaison radiative de l'exciton libre 17

III) La luminescence des excitons dans les cristaux réels

1) Généralités 22

2) Thermalisation des électrons 22

3) Formation des excitons à partir des paires libres 23

a) Formation d'excitons et recombinaison bande à bande 24

b) Formation d'excitons et capture des électrons par les impuretés 25

4) La dissociation thermique des excitons 26

5) L'annihilation non radiative des excitons sur les défauts des cristaux 27

Page

IV) La recombinaison des excitons piégés

1) Généralités 29
2) Recombinaison radiative spontanée 31
3) Annihilation non radiative 32

Deuxième Partie

MONTAGE EXPERIMENTAL

A. DETERMINATION DES DUREES DE VIE PAR LA METHODE DU PHOTOELECTRON UNIQUE

Introduction 36

I) Principe de la mesure 39

II) Production des éclairs lumineux 39

III) Utilisation d'un photomultiplicateur en compteur de photons

1) Généralités 40
2) Conditions d'utilisation d'un P.M. en compteur de photons 41
3) Application de la méthode du photoélectron à la détermination des durées de vie de la luminescence 44
4) Limites de la méthode précédente 45

IV) Montage électronique

1) La production des impulsions et leur mise en forme 47
2) Le circuit porte 48
3) Le convertisseur temps-amplitude 48

V) Exploitation des résultats de mesure

1) Méthodes directes 49
2) Méthodes des moments 51

Page

B. LE CRYOSTAT ET LE MONTAGE OPTIQUE

I) Le cryostat

1) Description 53
2) Détermination de la température 54

II) Description du montage optique

1) L'excitation des spectres de luminescence 55
2) La détection de la luminescence 56

Troisième Partie

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

A. ETUDE DU SPECTRE ET DES DUREES DE VIE DE LUMINESCENCE DU CHLORURE CUIVREUX

I) Introduction 57

II) Propriétés cristallographiques et préparation 58

III) Le spectre de luminescence de CuCl. Evolution avec la température 58

IV) Les durées de vie de la luminescence de CuCl

1) Raie ν_2 60
2) Raie ν_o 62
3) Bande M et N 62

V) Discussion des résultats de mesure

1) Recombinaison radiative 63
2) Annihilation non radiative du complexe excitonique 64

Page

B. ETUDE DU SPECTRE ET DES DUREES DE VIE DE LA LUMINESCENCE EXCITONIQUE DE L'IODURE DE PLOMB

I) Introduction 68

II) Propriétés cristallographiques et préparation des échantillons 69

III) Résultats expérimentaux

1) Le spectre de luminescence de PbI_2 en fonction de la température

a) Le spectre de luminescence à 4,2°K 70

b) Evolution du spectre de luminescence avec la température 72

2) Variation de l'intensité des raies de luminescence avec la température

a) Raies principales 72

b) Bande 74

3) Variation de la position des raies de luminescence avec la température

a) Raies principales 76

b) Bande 77

4) Durées de vie de la luminescence 78

IV) Interprétation des résultats

1) Tentative d'interprétation des raies du spectre

a) Raie ν_o 79

b) Raie ν_c 80

c) Raies faibles 81

2) Interprétation de la variation de la position des raies avec la température 82

3) Discussion des résultats de mesure des temps de déclin 92

CONCLUSION 94

REFERENCES 96

Proposition donnée par la Faculté

ou

Deuxième Thèse

"LA PHOTOLYSE PAR ECLAIR"

Strasbourg, le 30 avril 1968.

Le Président du Jury,

S. NIKITINE.

Vu et permis d'imprimer.

Strasbourg, le 18 avril 1968

J.H. VIVIEN.